

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
NÚCLEO-CORAZA DE $\text{BiFeO}_3@ \text{ZnO}$ INJERTADAS EN
ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Por

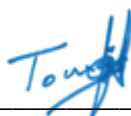
OSNIEL DE JESÚS HERNÁNDEZ LARTIGA

Como requisito para obtener el Grado de MAESTRÍA EN
CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales

Junio, 2021

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS NÚCLEO/CORAZA DE BIFEO₃@ZNO INJERTADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Aprobación de la Tesis:



Dr. Tomás Constantino Hernández García
Director de la Tesis

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Co-Asesora

Dra. Yolanda A. Gracia Vásquez
Sinodal

Dra. Blanca Margarita Muñoz Flores
Sinodal

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Sinodal

Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de estudios de posgrado

RESUMEN

I.Q. Osniel de Jesús Hernández Lartiga
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Nuevo León

Julio 2021

Título del estudio: Síntesis y caracterización de nanopartículas núcleo/coraza de $\text{BiFeO}_3@\text{ZnO}$ injertadas en óxido de grafeno reducido con potencial aplicación en fotocatalisis

Número de páginas: 70

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los materiales.

Área de estudio: Nanomateriales

Propósito y método de estudio: El objetivo de la investigación está en sintetizar y caracterizar nanopartículas núcleo-coraza de $\text{BFO}@\text{ZnO}$ por un método de doble Coprecipitación, que posteriormente serán injertadas en OGr, buscando obtener un material semiconductor que se active con luz visible, logrando así un mayor aprovechamiento de la luz y además, que tenga menor recombinación de excitones que el BFO puro, lo que repercutirá en un mayor rendimiento en la degradación de contaminantes presentes en el agua.

Contribuciones y conclusiones: se sintetizó exitosamente el compuesto $\text{BFO}@\text{ZnO}$ -OGr, todas las fases deseadas están presentes en el material, además se logró recubrir el BFO con ZnO y posteriormente injertar en OGr, obteniendo un material con propiedades ópticas mejoradas respecto al BFO prístino gracias a la adición del ZnO y el OGr, logrando reducir el E_g desde los 2.73 eV en BFO hasta los 2.25 eV y disminuir considerablemente la banda de emisión en el espectro de fotoluminiscencia lo cual es indicativo de que la recombinación de excitones disminuyó.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Tomás Constantino Hernández García

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I, CELAES, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás C. Hernández García.

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de becario 1008293.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, la de allá, la del otro lado del Golfo, a mi Negra, por todo el apoyo, por aguantar la nostalgia, la lejanía, la ausencia, la saudade.

A mi familia, la de aquí, mi Eli del alma, sin ti no hubiera sido posible.

A Gisse, a Hilario, a Rosi. Por aceptarme como uno más de ustedes.

A mis compañeros de clases y de laboratorio: Itari, Vane, Maye, Moisés, Hamid, Dalmy, Fer, Eder, César, Monse. Su ayuda fue invaluable.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Coordinadora del Posgrado en Materiales la Dra Idalia por darme la oportunidad, a mi asesor de tesis el Dr Tomás por la confianza, a la secretaria de la Subdirección de Posgrado; Karina por todo el apoyo, a mi coasesora la Dra Thelma, a los miembros de mi comité tutorial y al claustro de profesores.

A CONACYT por la beca otorgada.

DEDICATORIA

.....a Ale
.....a Gabi
.....a Eli
.....a mami

Ustedes son todo mi mundo, mi combustible, mi motivo de lucha, mi propósito.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	4
Capítulo 3. Marco teórico	11
3.1. Problemática ambiental	11
3.1.1. Contaminación del agua	11
3.1.2. Tipos de contaminantes	11
3.2. Tratamiento de aguas residuales.....	12
3.2.1. Procesos de oxidación avanzada (POA)	12
3.2.1.1. Fotocatálisis heterogénea.....	14
3.3. Semiconductores utilizados como fotocatalizadores	14
3.3.1. Perovskitas (Ferrita de Bismuto)	14
3.3.1.1. Propiedades de la ferrita de bismuto	15
3.3.1.2. Termodinámica del BFO.....	15
3.3.1.3. Aplicaciones.....	16
3.4. Oxido de zinc. Propiedades	16
3.4.1. Métodos de obtención	17
3.4.2. ZnO nanoestructurado. Aplicaciones	17
3.5. Del grafito al oxido de grafeno reducido.....	18
3.5.1. Grafito.....	18
3.5.2. Grafeno.....	19
3.5.3. Oxido de grafito/oxido de grafeno.....	20
3.5.4. Reducción del OG.....	21

3.5.4.1. Reducción térmica.....	22
3.5.4.2. Reducción química.....	22
3.5.5. Nomenclatura.....	22
3.6. Técnicas de caracterización.....	23
3.6.1. Difracción de rayos x.....	23
3.6.2. Microscopia electrónica de barrido.....	24
3.6.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	25
3.6.4. Espectroscopia Raman.....	26
3.6.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)	27
3.6.6. Fotoluminiscencia (PL).....	27
3.7. Justificación.....	28
3.8. Hipótesis.....	28
3.9. Objetivos	28
3.9.1. Objetivo general.....	28
3.9.2. Objetivos específicos.....	28
Capítulo 4. Metodología.....	29
4.1. Síntesis de materiales.....	29
4.1.1. Síntesis de BiFeO ₃ utilizando método de Coprecipitación.....	29
4.1.2. Recubrimiento del BFO con ZnO.....	30
4.1.3. Síntesis de OGr por el método de Hummer modificado.....	30
4.1.4. Acoplamiento de las nanopartículas BFO/ZnO con OGr reducido por el método de sonicación.....	31
4.2. Técnicas de caracterización de los materiales.....	31
4.2.1. Difracción de rayos x (DRX).....	31
4.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	32
4.2.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	32
4.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	32
4.2.5. Espectroscopía por fotoluminiscencia (PL).....	33
4.2.6. Espectroscopia Raman.....	33

4.2.7. Disposición de residuos	33
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	34
5.1. Análisis por difracción de rayos x (DRX)	34
5.2. Análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	39
5.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	42
5.4. Análisis de las propiedades ópticas de las muestras obtenidas	45
5.4.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	45
5.4.2. Fotoluminiscencia (PL).....	46
5.5. Análisis Raman.....	49
Conclusiones.....	51
Referencias.....	52
Resumen autobiográfico.....	60

LISTA DE FIGURAS

1. SEM de polvos de BFO.....	5
2. TEM de la muestra de BFO.....	5
3. SEM de: A) BFO. B) BFO recubierta con ZnO	7
4. A) TEM de BFO y B) Imagen HRTEM con imagen TEM insertada de ZnO-BFO	7
5. Espectros de Fotoluminiscencia de diferentes muestras.....	8
6. SEM de: A) BFO, B) Grafeno y C) BFO-ZnO.....	8
7. A) Espectros de absorción UV-Vis. B) Función de Kubelka-Munk para calcular Eg. C) Espectros de PL.....	9
8. TEM de BFO-OGr.....	9
9. Procesos de Oxidación Avanzada.....	13
10. Representación esquemática del proceso de fotocátalisis.....	13
11. Estructura de una perovskita de fórmula química ABO_3	14
12. Diagrama de fase del Bi_2O_3 - Fe_2O_3	15
13. Estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO.....	16
14. SEM de ZnO con diferentes morfologías: a) nanoesferas 0D, b) nanoalambres 1D, c) nanohojas 2D y d) nanoflores 3D.....	18
15. Estructura atómica del grafito.....	19
16. Representación gráfica del grafeno.....	20
17. Estructura química: a) Grafeno, b) OG y c) OGr.....	23
18. Síntesis de BFO por el método de Coprecipitación.....	29
19. Proceso de recubrimiento de nanopartículas de BFO con ZnO	30
20. Acoplamiento de las nanopartículas de BFO @ZnO entre las nanoláminas de OGr.....	31
21. Patrones de Difracción de nanopartículas de BFO, ZnO y BFO @ZnO.....	36
22. Difractogramas del Grafito, OG y OGr obtenidos experimentalmente	37
23. Difractogramas del Grafito, OG y OGr según Hidayah y col.....	37
24. Difracción de rayos X para BFO @ZnO y para el material final BFO @ZnO-OGr.....	39
25. SEM de nanopartículas de BFO a), EDS de BFO b)	39
26. <i>Mapeo elemental BFO</i>	40
27. <i>SEM a) Compuesto BFO @ZnO b) Composición elemental BFO@ZnO</i>	40
28. <i>Mapeo elemental BFO@ZnO</i>	41
29. <i>SEM a) OGr b) BFO@ZnO-OGr</i>	41
30. <i>Mapeo elemental BFO@ZnO-OGr</i>	42
31. <i>Espectros FTIR de ZnO, BFO y BFO@ZnO</i>	43

32. Espectros FTIR de OG y OGr.....	44
33. Espectro FTIR de BFO@ZnO-OGr.....	45
34. Espectros de absorción UV-vis de ZnO, BFO, BFO@ZnO y BFO@ZnO-OGr.....	46
35. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de BFO, BFO@ZnO, BFO@ZnO-OGr.....	47
36. Mecanismo de creación de los excitones en nanopartículas de BFO@ZnO.....	48
37. Mecanismo de creación de los excitones en nanopartículas de BFO@ZnO injertado en OGr.....	49
38. Espectro Raman OGr.....	49

LISTA DE TABLAS

<i>I.</i>	Contenedores para el correcto manejo de residuos producidos ...	34
<i>II.</i>	Valores de $\sin \theta$ y d para Grafito, OG, OGr obtenidos en este trabajo y valores obtenidos por Hidayah y col	38
<i>III.</i>	Comparación entre las bandas y modos fundamentales del OGr obtenidas en este trabajo respecto a algunas publicaciones.....	50

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El cambio climático representa uno de los mayores desafíos de estos tiempos. Sus efectos son de alcance mundial y de una escala sin precedentes [1]. Los esfuerzos hechos por los gobiernos y por la comunidad científica para tratar de mitigar estos efectos no son suficientes. Si no se toman medidas drásticas desde hoy, será más costoso y difícil adaptarse a estos cambios en el futuro [2].

Es por ello, que se hace necesario y de vital importancia la protección y conservación de los recursos naturales. Entre estos recursos se destaca el agua como un bienpreciado y escaso [3]. Su contaminación constituye uno de los problemas ambientales de mayor gravedad [4].

En el informe titulado "*Perspectivas del medio ambiente mundial*", presentado por la Organización de Naciones Unidas (ONU), en marzo de 2019, durante la IV Asamblea del Programa de la ONU para el Medio Ambiente, celebrado en Nairobi (Kenia), se calcula que 1.7 millones de personas mueren anualmente debido a enfermedades relacionadas con la exposición a fuentes de agua contaminadas y se estima que para el 2050 sea la principal causa de muerte [5].

Los contaminantes del agua (combustibles, pesticidas, metales pesados, colorantes, etc.) pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas [6], provocando cambios químicos, físicos o biológicos que la vuelven no apta para el consumo doméstico, la industria, la agricultura, la pesca y otras actividades [7].

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de contaminantes y sus niveles de concentración [8]. Muchos residuos, como los polifenoles y algunos colorantes no pueden ser mineralizados por los procesos convencionales, tales como los tratamientos primarios y secundarios [9].

En las últimas décadas, muchos de los esfuerzos de la comunidad científica se han orientado a desarrollar nuevos y más eficientes métodos de descontaminación de aguas residuales. Es así como han surgido los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [10]. Los POA se basan en transformaciones fisicoquímicas capaces de degradar a la mayoría de los contaminantes e involucran el uso de especies transitorias muy reactivas, como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) [11].

Entre los POA, la fotocatálisis ha recibido considerable atención como un método prometedor para la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tanto en medio líquido como gaseoso [12]. Es un método amigable con el medio ambiente [13].

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores capaces de transportar electrones toda vez que han sido excitados por alguna fuente de energía como la luz solar [14]. Según la Teoría de Las Bandas: cuando un fotón incide sobre la superficie de un semiconductor, con una energía igual o superior a la energía de la Banda Prohibida (E_g), también conocida como Band gap, se produce el fenómeno conocido como excitación, donde los electrones adquieren la energía suficiente para moverse y saltan hasta la Banda de Conducción dejando un hueco en la Banda de Valencia, de esta forma se generan los pares electrón/hueco (e^-/h^+) también conocidos como excitones [15], [16].

Los excitones interactúan tanto con el agua como con el Oxígeno disuelto en la misma dando lugar a radicales libres tales como $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}\cdot$, etc [13], [17]. Estos radicales son muy inestables y reactivos, los cuales desencadenan una serie de reacciones de oxidación y de reducción capaces de degradar los contaminantes presentes en el agua [18].

Como ya se ha visto, la fuente de energía primaria para fotocatálisis es la que proviene del sol, por tanto, es aconsejable lograr el mayor aprovechamiento posible de la misma. Los fotocatalizadores más empleados históricamente como el ZnO [19], a pesar de presentar buenos rendimientos de degradación, tienen un aprovechamiento limitado de la luz, ya que se activan con luz ultravioleta (UV) y esta representa solo un 2% de la radiación electromagnética. Esto ha conllevado a la búsqueda de fotocatalizadores que sean capaces de utilizar una proporción mayor del espectro solar, encontrándose que existen semiconductores que se activan con luz visible, la cual representa un 47% del espectro [20].

El BiFeO_3 se ha destacado entre los materiales capaces de absorber longitudes de onda de la parte visible y ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a sus propiedades multiferroicas únicas, bajo costo, alta estabilidad química y baja E_g (entre 2.2 y 2.7 eV) [20], [21]. Este óxido semiconductor ha demostrado poseer propiedades fotocatalíticas, aunque su uso como fotocatalizador no se ha extendido porque presenta una rápida recombinación de los pares electrón/hueco [22]. La recombinación, que es el fenómeno contrario de la excitación, ocurre cuando los electrones fotogenerados liberan la energía que absorbieron durante la excitación y regresan a la Banda de Valencia, a ocupar los huecos que dejaron. De esta forma se dejan de producir los radicales libres lo que atenta directamente contra la

Eficiencia de Degradación Fotocatalítica (EDF), la cual disminuye considerablemente [23], [24].

Publicaciones recientes han propuesto alternativas para disminuir la tasa de recombinación de los excitones, mejorando a su vez el rendimiento fotocatalítico de los materiales que se activan bajo luz visible. Entre estas alternativas se encuentran:

1. Construcción de heteroestructuras con otros materiales semiconductores. Generalmente están formados por dos fases, aunque pueden ser más de dos. De esta forma se logra una sinergia donde se obtiene un material mejorado, donde las debilidades de uno se compensan con las fortalezas del otro, mejorando así el desempeño global. Entre estas heteroestructuras se encuentran las de tipo núcleo-coraza [25], [26].

2. Integración con el Grafeno o con Óxido de Grafeno reducido (OGr). El Grafeno y el Óxido de Grafeno reducido son buenos candidatos para aplicaciones fotocatalíticas atribuidas a su alta movilidad de electrones, naturaleza de lámina flexible y gran área superficial. El OGr se ha combinado exitosamente con algunos fotocatalizadores aumentando la capacidad de adsorción de contaminantes, ya que funciona como un aceptor de electrones, disminuyendo la recombinación de los excitones [27]–[29].

Por todo lo anterior, en esta investigación se sintetizarán y caracterizarán nanopartículas de BFO que serán recubiertas con ZnO y posteriormente injertadas en OGr, buscando obtener un material semiconductor capaz de activarse en la región del espectro visible y poseer menor recombinación de los pares electrón/hueco que la del BFO puro, lo que repercutirá en un semiconductor que aprovecha la parte visible del espectro, con propiedades fotocatalíticas mejoradas y un mayor rendimiento en la degradación de contaminantes presentes en las aguas residuales.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En los últimos años se han logrado grandes avances en las investigaciones relacionadas con la descontaminación de las aguas residuales a través de fotocátalisis. La búsqueda de fotocatalizadores sensibles a la parte visible de la luz solar y con buen rendimiento fotocatalítico muestra resultados alentadores. Las alternativas planteadas para tratar de disminuir la tasa de recombinación de excitones han demostrado efectividad.

En la literatura se encuentran numerosos ejemplos que ponen de manifiesto los planteamientos anteriores. Un gran número de publicaciones hacen uso de alguna de las variantes enunciadas para reducir la recombinación de los excitones en la ferrita obteniendo resultados alentadores. Se han sintetizado con éxito compuestos en escala nano basados en BFO, en ZnO y en la combinación de ambos. También se han investigado ampliamente las aplicaciones fotocatalíticas del Grafeno al combinarlo con estos materiales y su papel en la recepción de electrones fotogenerados para disminuir la recombinación.

En la obtención de estos fotocatalizadores se han empleado métodos de Química Suave que se caracterizan por una cinética que sobrepasa a la termodinámica, lo que permite preparar estructuras más reactivas que se pueden obtener en condiciones suaves, que son menos costosos y con menor consumo energético que el método cerámico tradicional. Entre estos métodos se pueden señalar el hidrotermal, solvotermal, sol-gel y coprecipitación. Siendo este último un método relativamente sencillo, de fácil reproducibilidad y que permite obtener tamaños de partículas pequeños [30], [31].

En 2018 Wang y col. [32] sintetizaron BiFeO_3 y estudiaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del Naranja de Metilo. Los autores reportan que a pesar de lo difícil de obtener BFO en fase pura, lograron obtenerlo apoyados por un método de Coprecipitación, utilizando como precursores las sales de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltas en HNO_3 . Como precipitante se usó una mezcla de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{HCO}_3$ que elevó el pH a 9. El precipitado obtenido se secó a 50°C por 6h y posteriormente sinterizado a 600°C durante 2h. Según el análisis de

descomposición térmica, hecho con la técnica TG-DSC, la temperatura adecuada para realizar la calcinación es 600 °C. La difracción de Rayos X efectuada a la muestra obtenida confirmó la obtención de BFO con estructura hexagonal, grupo espacial R3c y coincidencia con la ficha JCPDS 86-1518. La morfología de este material (**Fig. 1**) exhibe un cúmulo de partículas esféricas con tamaños del orden de los 100 nm.

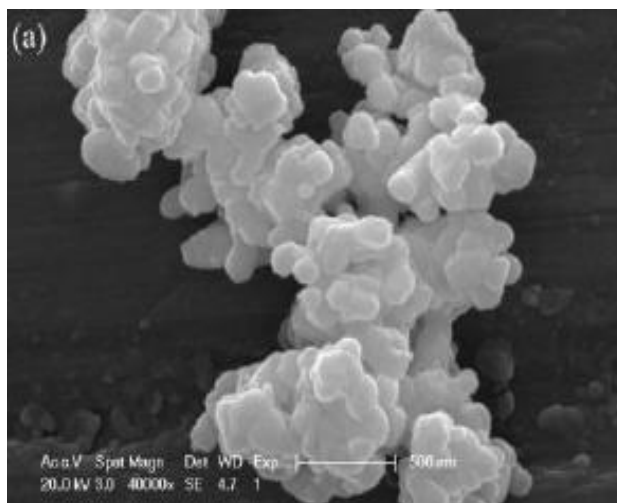


Figura 1. SEM de polvos de BFO.

El valor de banda prohibida obtenido en este estudio fue de 2.2 eV para la ferrita y fue calculado con el método de Kubelka Munk a partir de la medición de absorción UV-Vis hecha con un espectrómetro de reflectancia difusa. Finalmente se realizaron pruebas de degradación de Naranja de metilo bajo luz visible obteniéndose un rendimiento de alrededor del 40%.

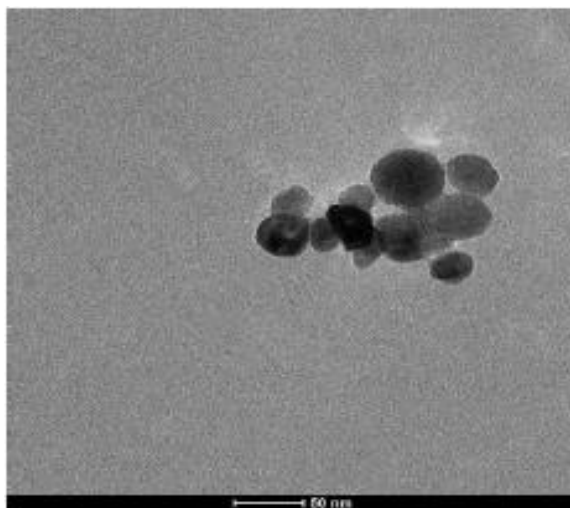


Figura 2. TEM de la muestra de BFO.

Cadenbach y col. [33] en 2019 igualmente usando un método de Co-precipitación sintetizaron BFO para evaluar su desempeño fotocatalítico. En este caso, usaron NH_4OH como base. El secado tuvo lugar a 80 °C por 2h y posterior

calcinación a 550 °C durante 2h también. El material obtenido fue analizado por DRX, SEM y UV-Vis. Basados en estas mediciones afirmaron que obtuvieron la fase romboédrica de la ferrita con grupo espacial R3c con tamaño de cristalito (calculado según Debye-Scherrer) de 34 nm. Según la imagen de TEM de la **Fig. 2**, el polvo posee forma esférica con tamaños de partículas entre 40-50 nm.

El espectro de absorción de reflectancia difusa mostró que la perovskita puede absorber en el visible y el valor de E_g calculado según Kubelka-Munk fue de 2.3 eV. Para evaluar la eficiencia de degradación del BifeO₃ obtenido utilizaron Rodamina B como contaminante orgánico. Después de 4h bajo irradiación con luz visible se obtuvo un rendimiento del 40%.

Como se mencionó anteriormente, la formación de materiales compuestos o heteroestructuras, entre dos o más semiconductores, es una de las alternativas empleadas para favorecer la formación de excitones, prolongar su tiempo de vida útil y mejorar así el rendimiento fotocatalítico. Esto se logra entender a partir del concepto de composito.

Un material compuesto o composito es un sistema constituido por dos o más componentes, que son esencialmente insolubles entre sí, que, al ser combinados y unidos de ciertas maneras y en proporciones adecuadas, forman un nuevo material que conserva, al menos parcialmente, las propiedades de sus componentes por separado. Pueden diseñarse para que presenten la combinación de las propiedades más favorables de los materiales de partida. Así, pueden lograrse combinaciones de propiedades que son difíciles de obtener en materiales convencionales. Generalmente, los constituyentes se combinan en dos fases, de forma tal, que las debilidades de uno de ellos se compensan con las fortalezas del otro, mejorando el desempeño global. Por lo dicho anteriormente, los compositos han recibido mucha atención en los últimos tiempos por parte de la comunidad científica. Hoy en día su uso y aplicación se encuentra ampliamente generalizado en muchos campos de la ciencia, la industria, la medicina, la biotecnología y la nanotecnología. En fotocatálisis, está demostrado que los compositos, presentan mejores eficiencias de degradación respecto a cada constituyente por separado, siendo una de las variantes más empleadas para aumentar el rendimiento de los fotocatalizadores, ya que se logra una sinergia que potencializa las propiedades individuales.

Varaprasad y col. en 2014 [20] desarrollaron y caracterizaron una estructura tipo núcleo-coraza de BFO@ZnO empleando un método de doble precipitación. En este caso la ferrita se sintetizó partiendo de Bi(NO₃)₃•5H₂O y Fe(NO₃)₃•9H₂O disueltos en HNO₃ y utilizando KOH para la precipitación de los iones Bi³⁺ y Fe³⁺. Una vez obtenido el BFO, hicieron una dispersión de este material en agua destilada, a esta dispersión le añadieron los precursores para la obtención del ZnO igualmente por precipitación con el propósito de que el ZnO recubriera a las nanopartículas de BFO durante su formación y así crear la estructura núcleo-coraza deseada. En la **Fig. 3** la imagen A corresponde a una micrografía SEM efectuada al BFO puro donde se puede observar que este material se obtiene con dos morfologías diferentes, son nanoflores decoradas con partículas esféricas, mientras que en la imagen B ya se tiene a la ferrita recubierta con el ZnO. En este trabajo no

se estudian las propiedades ópticas ni fotocatalíticas del material obtenido puesto que la propiedad que se investigaba era el magnetismo para aplicaciones espintrónicas.

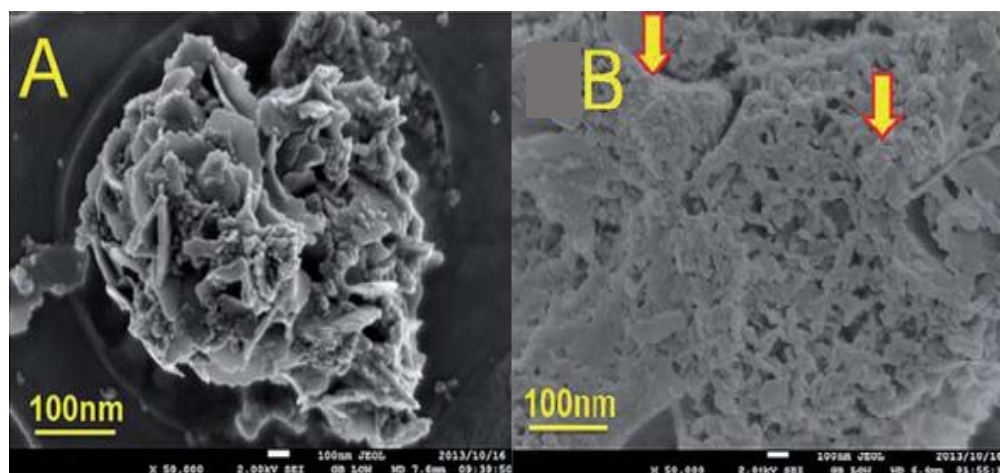


Figura 3. SEM de: A) BFO. B) BFO recubierta con ZnO.

En 2019 Humayun y col. [34] sintetizaron una heteroestructura a base de BFO/ZnO. Fabricaron cada material por separado con técnicas de Coprecipitación y posteriormente lo integraron mediante ultrasonificación con diferentes relaciones de masa. Los valores de E_g calculados por Kubelka-Munk para el ZnO y para el BFO fueron de 3.2 eV y 2.07 eV respectivamente. Sin embargo, no reportaron valores de banda prohibida para los composites sintetizados. La morfología de las diferentes estructuras se analizó mediante mediciones de TEM y HRTEM.

Como se muestra en la **Fig. 4A**, el BFO exhibe una distribución irregular con un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm, mientras que en la **Fig. 4B** se observa que existe heterounión entre el ZnO y el BFO y que el plano cristalino (012) con un espaciamiento d de 0.28 nm corresponde a BFO (Humayun y col 2016 [35]), mientras que el plano (002) con espaciamiento d de 0.26 nm se atribuye al ZnO nanocrystalino (Wang y col. 2013 [36]).

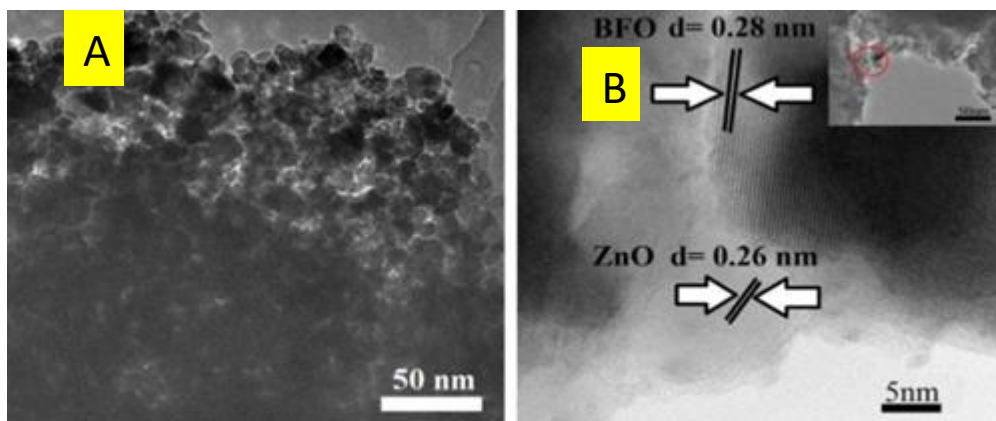


Figura 4. A) TEM de BFO y B) Imagen HRTEM con imagen TEM insertada de ZnO-BFO.

Para revelar la estructura electrónica y las características ópticas de los sitios activos en la superficie del material se utilizó la técnica de Fotoluminiscencia (PL,

por sus siglas en inglés). En la **Fig. 5** se evidencia una fuerte banda de emisión para el BFO que indica la rápida recombinación de excitones. Estas bandas disminuyen considerablemente en la heteroestructura formada dando a entender que la recombinación de pares electrón-hueco disminuye.

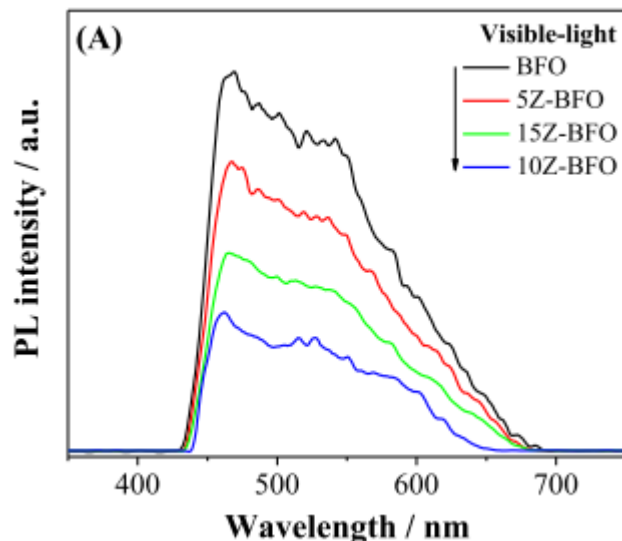


Figura 5. Espectros de Fotoluminiscencia de diferentes muestras.

Los experimentos de fotocatalisis se llevaron a cabo mediante la degradación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) and rodamina B (RhB) bajo irradiación de luz visible. El BFO prístino presentó una EDF de 20% y 30% en la mineralización de 2,4-DCP y RhB respectivamente. En cambio, el rendimiento se elevó considerablemente al utilizar la heteroestructura de BFO-ZnO, obteniéndose rendimientos de 60% y 70% en la degradación de 2,4-DCP y RhB respectivamente, demostrando así que la heterounión entre dos semiconductores con diferentes características puede dar como resultado un material con propiedades mejoradas.

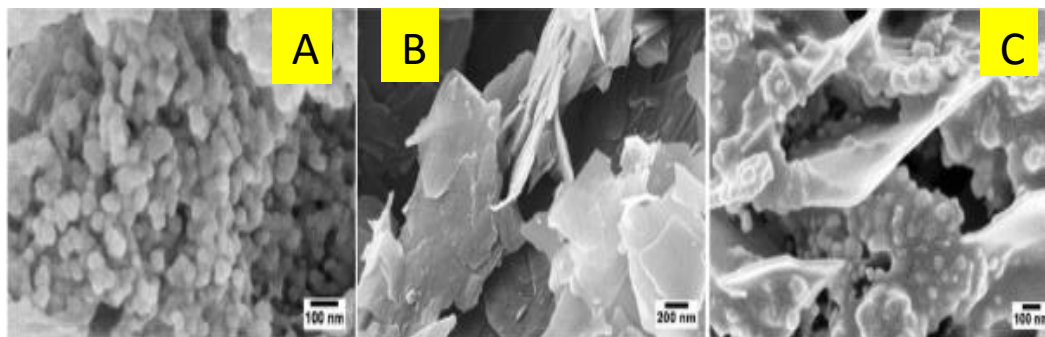


Figura 6. SEM A) BFO, B) Grafeno y C) BFO-ZnO.

Bajpai y col. en 2018 [23] estudiaron las propiedades fotocatalíticas del BFO injertado en nanoláminas de Grafeno para la degradación del colorante Azul de Metileno (AM). En este artículo los autores obtienen a la ferrita a partir del método sol-gel tipo Pechini, utilizando los precursores ya conocidos en solución de HNO_3 y añadiendo ácido cítrico como agente quelante. El BiFeO_3 sintetizado exhibe morfología esférica con tamaños de partículas entre 50-80 nm (**Fig. 6A**). El Grafeno fue elaborado a partir del método de Hummer y se obtiene en forma de hojas o

láminas (**Fig. 6B**), estas hojas fueron decoradas con las nanopartículas de BFO utilizando ultrasonificación, obteniendo un compuesto cuya estructura se muestra en la **Fig. 6C**, donde se puede observar que la ferrita se encuentra injertada entre las nanoláminas del Grafeno.

Para entender los efectos del Grafeno en la modulación del band gap, en la absorción de luz visible y en la recombinación de excitones de la ferrita, se hicieron mediciones de UV-Vis DRS y PL, encontrándose que la heteroestructura presentó menores valores de E_g (2.07 eV para BFO-OG_r contra 2.15 eV para BFO), mayor absorción de luz visible (**Fig. 7 A y B**) y una disminución considerable en la emisión de luz en el espectro de PL (**Fig. 7 C**) respecto al BFO prístino.

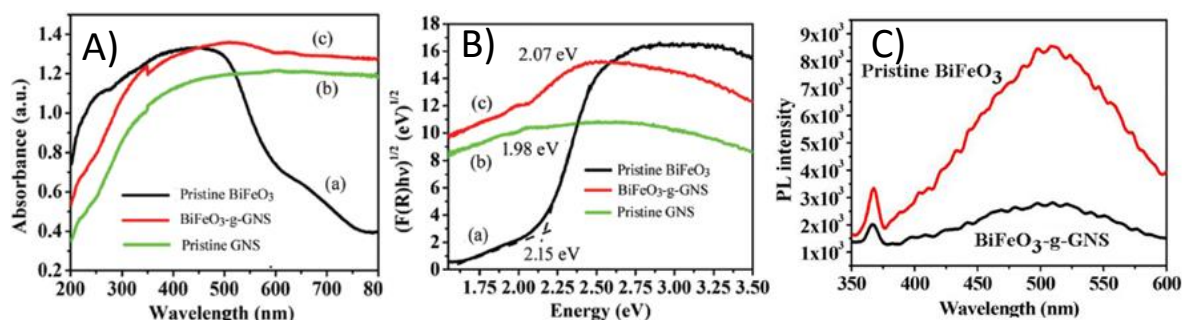


Figura 7. A) Espectros de absorción UV-Vis. B) Función de Kubelka-Munk para calcular E_g . C) Espectros de PL.

La mejoría en las propiedades ópticas predice mayor EDF y esto lo comprobaron en la mineralización del Azul de Metileno (AM). El BFO prístino presentó un rendimiento de 58% mientras que el BFO-Grafeno presentó una eficiencia de 87%. De esta forma se demuestra que el Grafeno actúa como un receptor de electrones disminuyendo la recombinación de excitones y aumentando así la EDF del material.

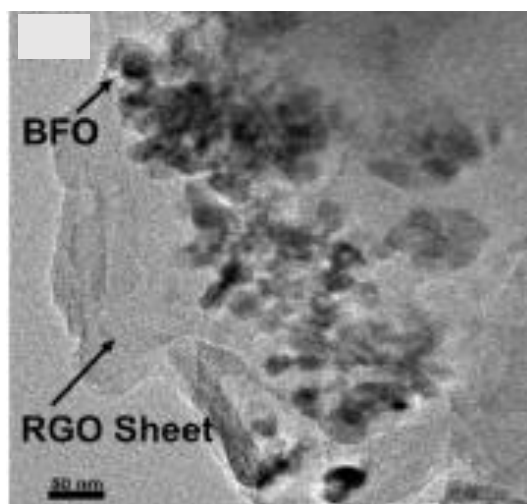


Figura 8. TEM de BFO-OG_r.

Mukherjee y col. [25] en 2018 decoraron nanoláminas de OGr con nanopartículas de BFO y estudiaron sus propiedades fotocatalíticas. El BFO fue

sintetizado por el método sol-gel tipo Pechini y el OG por el método de Hummer modificado, luego, mezclaron ambos materiales en igual proporción másica y pusieron la mezcla en un baño ultrasónico durante 40 h. Posteriormente procedieron a la reducción del OG con la adición de Hidracina. La solución obtenida fue secada a 70 °C durante 2 h y calcinada a 400 °C. El análisis estructural, el acoplamiento químico y la morfología del BFO y del BFO-OGr se establecieron mediante difracción de rayos X y estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. El patrón de DRX reveló una fase romboédrica bien cristalina con grupo espacial R3c (JCPDS nº 86-1518) para la ferrita, mientras que la intensidad de las señales de difracción disminuyó en BFO-OGr, lo que confirmó la formación del compuesto. La **Fig. 8** muestra la imagen TEM del compuesto BFO-OGr. Las nanopartículas de BFO se distribuyeron uniformemente y quedaron bien acopladas entre las capas de OGr.

La confirmación adicional del papel de OGr en las nanopartículas de BFO se confirió a partir de los espectros de absorción UV-vis y de los espectros de PL. Del análisis del UV-vis se apreció que a medida que las nanopartículas de BFO se anclaron en las hojas de OGr, ocurrió un desplazamiento hacia el rojo en el compuesto BFO-OGr, lo que sugirió una disminución en la energía de la banda prohibida, siendo los valores de E_g de 2.25 y 1.85 eV para BFO y BFO-OGr respectivamente. Esta disminución la atribuyeron a las interacciones electrónicas entre las hojas de OGr y las nanopartículas de BFO. Por su parte, el estudio de fotoluminiscencia también confirmó que con la adición de OGr en el BFO se logra disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco. También se pudo constatar una mejoría apreciable en la tasa de degradación de la RhB bajo irradiación de luz visible, aumentando de 56% para BFO hasta 91% para BFO-OGr.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1. Problemática ambiental

3.1.1. Contaminación del agua

El agua es vida. Este recurso es imprescindible no solo para la supervivencia de los seres vivos, sino también para el desarrollo socioeconómico, la producción de energía o la adaptación al cambio climático [37]. Sin embargo, en la actualidad, el mundo se enfrenta a un enorme reto: la contaminación de ríos, mares, océanos, canales, lagos y embalses [38].

Entre las principales causas que provocan la contaminación de las aguas se pueden mencionar el vertimiento de desechos industriales, agrícolas, ganaderos y residenciales. El deterioro de la calidad del agua tiene efectos negativos para el medio ambiente, la salud y la economía global [39].

3.1.2. Tipos de contaminantes

Los contaminantes del agua pueden ser clasificados de diferentes maneras. Una posibilidad bastante usada es agruparlos en los siguientes grupos:

Microorganismos patógenos: son los diferentes tipos de microorganismos (bacterias, virus, protozoos y otros organismos microscópicos) que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis diversas, hepatitis, etc. [40].

Desechos orgánicos: son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno. Cuando este tipo de desechos se encuentran en exceso, la proliferación

de bacterias agota el oxígeno, y ya no pueden vivir en esta agua peces y otros seres vivos que necesitan oxígeno [41].

Sustancias químicas inorgánicas: en este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Si están en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se usan para trabajar con el agua.

Nutrientes vegetales inorgánicos: Nitratos y fosfatos son sustancias solubles en agua que las plantas necesitan para su desarrollo, pero si se encuentran en cantidad excesiva inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos que al morir y ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se hace imposible la vida de otros seres vivos.

Sustancias radiactivas: Hay isotopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua.

3.2. Tratamientos de aguas residuales

Los tratamientos primarios son aquellos que eliminan los sólidos en suspensión presentes en el agua residual [42]. Los principales procesos fisicoquímicos que pueden ser incluidos en el tratamiento primario son los siguientes: sedimentación, flotación, coagulación-floculación y filtración [43].

El tratamiento secundario de aguas residuales constituye una serie de procesos de naturaleza biológica que tienen en común la utilización de microorganismos para llevar a cabo la eliminación de materia orgánica biodegradable [44]. Este proceso degrada activamente la materia orgánica que esté presente en el agua residual, para después convertirla en sólidos suspendidos, facilitando su eliminación [45].

Los procesos secundarios en las aguas residuales eliminan las impurezas que contienen un tamaño mucho menor a los que se pueden captar o eliminar mediante un proceso de decantación normal.

En el tratamiento secundario de aguas residuales puede llevarse a cabo de forma aerobia (en presencia de oxígeno) y de forma anaerobia (en ausencia de oxígeno) [46].

3.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son aprovechados para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales cuando no son efectivos los tratamientos convencionales o como complemento de estos para tratar a contaminantes orgánicos e inorgánicos más complejos que no han podido ser removidos; como son por ejemplo los contaminantes emergentes recalcitrantes como fármacos, aditivos de la industria textil, cosmética, los plastificantes, etc. Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [47].

Entre los POA se incluyen la ozonización (O_3), la oxidación electroquímica, la fotocátalisis homogénea (también conocida como procesos Fenton y foto-Fenton) y la fotocátalisis heterogénea [48] (**Ver Fig. 9**).

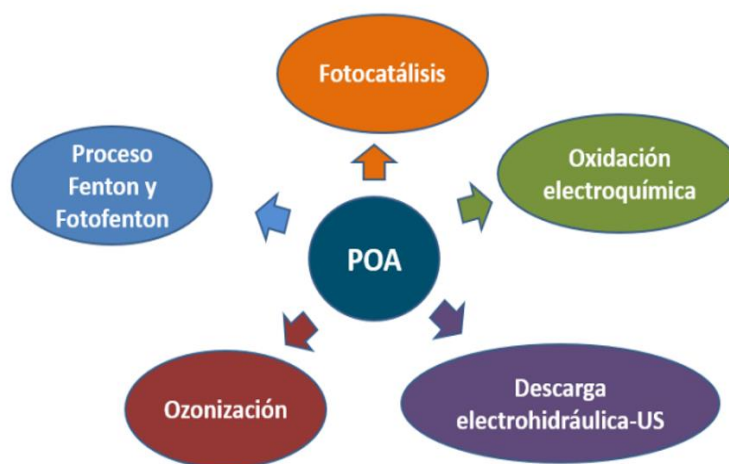


Figura 9. Procesos de Oxidación Avanzada.

Estos procesos tienen como ventajas la transformación química de los contaminantes, en la mayoría de los casos, sin la generación de lodos; la efectividad en la eliminación de contaminantes complejos que no son removidos con los tratamientos convencionales; la mejora de las características organolépticas del agua tratada; la posibilidad de tratar contaminantes que se encuentran en muy baja concentración; el aumento de la biodegradabilidad de los contaminantes que quedan en las aguas pudiendo ser tratadas con procesos biológicos convencionales; algunos de los procesos aportan en la desinfección microbiológica del agua. Dada la mejora de la calidad de las aguas tratadas en cuanto a sus características organolépticas e inocuidad éstas son aptas para su reutilización tras un postratamiento [49]. Como desventajas se tiene su alto costo y consumo energético [50].

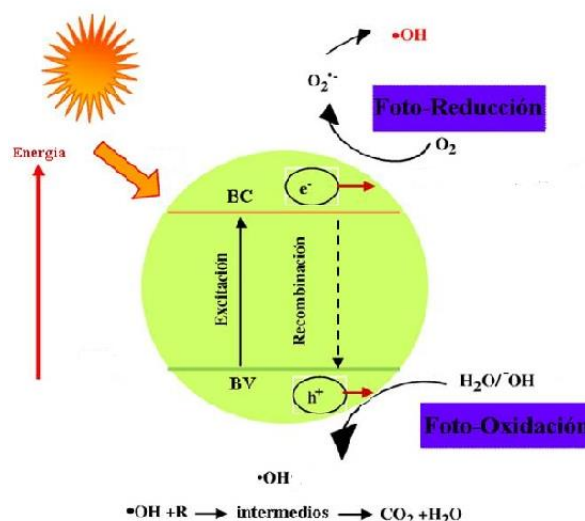


Figura 10. Representación esquemática del proceso de fotocátalisis.

3.2.1.1. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea (en lo sucesivo fotocatálisis) destaca por ser de los procesos de mayor eficiencia y menores costos [51]. Constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible. Es un método verde que convierte la energía solar en energía química sobre la superficie de un fotocatalizador que acelera la velocidad de las reacciones (**Ver Fig. 10**) [52]. Las investigaciones sobre fotocatálisis y su posterior aplicación práctica se hicieron posibles por el descubrimiento de la electrólisis del agua por medio de TiO_2 como electrodo fotoquímico, usando luz ultravioleta (UV) en 1972 [53].

3.3. Semiconductores utilizados como fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores capaces de transportar electrones toda vez que han sido excitados por alguna fuente de energía como la luz solar [54].

3.3.1. Perovskitas (Ferrita de bismuto)

La familia de minerales naturales y sus análogos sintéticos llamada perovskita debe su nombre al mineralogista Lew A. Perowski, en cuyo honor fue nombrado el mineral CaTiO_3 , descubierto por primera vez en 1839 en los montes Urales por Gustav Rose [55]. La fórmula general de una perovskita es ABX_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos con tamaños diferentes. Los átomos A son más grandes que los átomos B [56]. Por último X es un anión, el cual puede ser un óxido, un sulfuro, hidruro o haluro. La estructura de la perovskita es una cúbica centrada en las caras, donde los cationes A se encuentran formando las esquinas del cubo (0, 0, 0) con número de coordinación de 12, el catión B se sitúa en la posición central del cuerpo ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) y los átomos de oxígeno se sitúan en las posiciones centradas en la cara ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0).

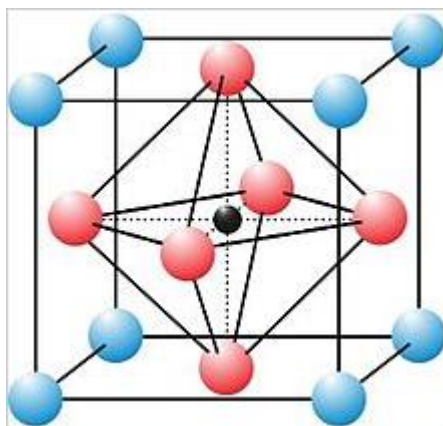


Figura 11. Estructura de una perovskita de fórmula química ABO_3 .

La estructura de simetría cúbica ideal tiene el catión 'B' en coordinación 6 veces, rodeado por un octaedro de aniones (**Ver Fig. 11**). Donde las esferas azules son los cationes A, las esferas rojas son átomos de O, la esfera negra corresponde a los cationes B [57].

3.3.1.1. Propiedades de la ferrita de bismuto

La ferrita de bismuto con fórmula BiFeO_3 , tiene una estructura cristalina tipo perovskita distorsionada en la dirección [111] con grupo espacial $R3c$ [57], dicha distorsión le genera un comportamiento multiferroico, término que se le atribuye a materiales que presentan simultáneamente dos de los tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [58]. En la BFO la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura cristalina de la perovskita, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados en orbitales d. Además de esto, la BFO es el único material cerámico que presenta dicho comportamiento multiferroico a temperatura por encima de la temperatura ambiente, incrementado el interés en su estudio dado que este comportamiento amplía el rango de sus aplicaciones [59]. La BFO presenta un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G (indica que los momentos magnéticos son cancelados porque unos presentan espín paralelo y otros antiparalelo), con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie de 800 a 1000°C (T_C) y una alta temperatura de transición antiferromagnética o de Néel, de 370°C (T_N) [60].

3.3.1.2. Termodinámica del BFO

Es muy difícil obtener muestras puras de BiFeO_3 debido al rango muy estrecho de la temperatura de síntesis para la estabilidad de fase, su metaestabilidad, baja temperatura de descomposición peritáctica y volatilización de Bi_2O_3 . Como se muestra en el diagrama de fase del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de la **Fig. 12**, junto con el BFO pueden aparecer las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

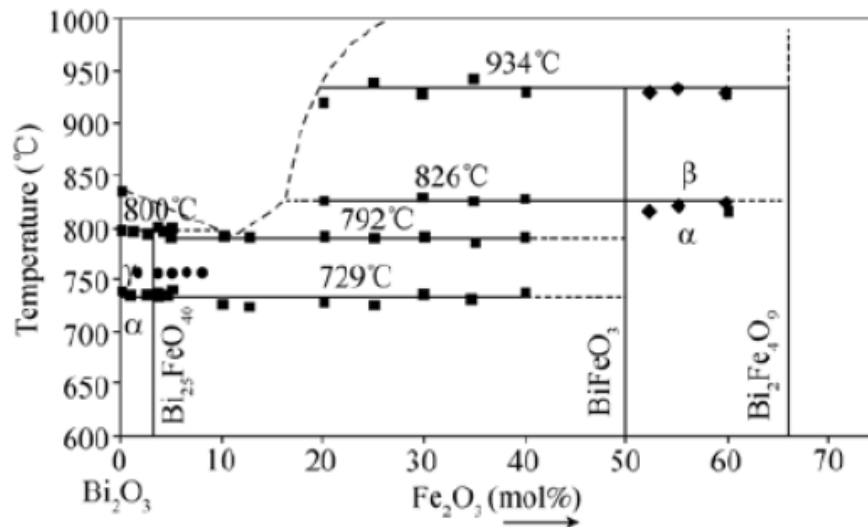


Figura 12. Diagrama de fase del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La alta volatilidad del Bi_2O_3 conduce a la formación de fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pobre en Bi, pero con un pequeño exceso de Bi_2O_3 en los reactivos, se puede compensar la pérdida de Bi_2O_3 , pero conduce a la formación de la fase rica en Bi, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Las investigaciones mediante análisis térmico diferencial muestran que la cinética de

reacción en la mezcla equimolar de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 es compleja: la reacción por debajo de 675°C es incompleta, pero cuando la temperatura aumenta por encima de 675°C se descompone muy lentamente el BiFeO_3 en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y se descompone rápidamente en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ por encima de 830°C [60].

3.3.1.3. Aplicaciones

El BFO ha atraído un gran interés de investigación durante los últimos años debido a la existencia de ferroelectricidad y antiferromagnetismo simultáneamente por encima de la temperatura ambiente, encontrando aplicaciones en componentes dieléctricos y piezoeléctricos de sensores, componentes de memorias magnéticas, electrodos y electrolito en celdas de combustible de estado sólido y hasta en celdas solares. Además de sus famosas propiedades multiferroicas, el BFO es uno de los fotocatalizadores sensibles a la luz visible más populares debido a su estrecha banda prohibida [60].

3.4. Óxido de zinc. Propiedades

El óxido de zinc es uno de los materiales más ampliamente estudiado. Este compuesto inorgánico con fórmula química ZnO es un polvo blanco insoluble en agua y soluble en medio ácido, es un óxido anfótero, relativamente fácil de obtener en el laboratorio y a bajos costos, no es tóxico, es respetuoso con el medio ambiente y presenta alta estabilidad química [61]. El ZnO es un material relativamente blando con una dureza aproximada de 4,5 en la escala de Mohs. Es un semiconductor tipo n con una banda prohibida relativamente grande de $\sim 3.37\text{ eV}$. Puede cristalizar en dos formas principales, wurtzita hexagonal y blenda de Zinc cúbica [62].

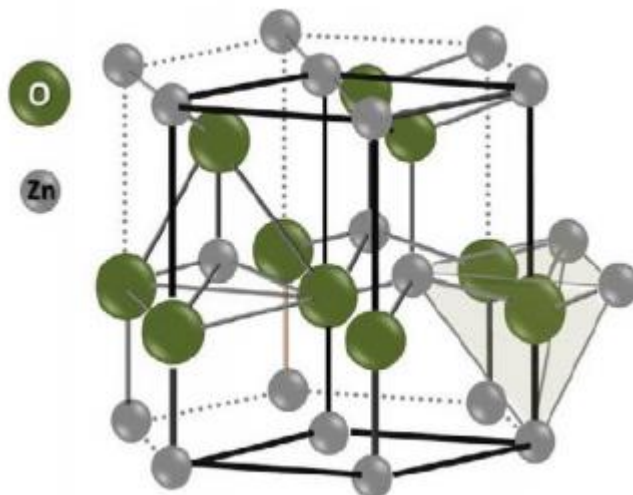


Figura 13. Estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO .

La estructura wurtzita es más estable en condiciones estándar, por lo tanto es la más común y es la que más se utiliza. En la estructura tipo wurtzita, cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por cuatro átomos de zinc ocupando espacios tetraédricos, en cuanto al átomo de zinc también está rodeado por cuatro átomos de oxígeno; de esta forma, se estratifican los planos, alternándose el orden de la

secuencia entre los elementos de la forma ABABABAB, como se puede ver en la **Fig.13**. Los parámetros de red para este compuesto en condiciones normales de temperatura y presión son $a= 3.253 \text{ \AA}$ y $c=5.213 \text{ \AA}$ [57].

3.4.1. Métodos de obtención

Aunque se encuentra de forma natural en el mineral cincita, la mayoría del ZnO es producido sintéticamente. A escala industrial existen dos procesos fundamentales para su obtención que son el método indirecto o francés que consiste en derretir el Zn metálico en un crisol de grafito y vaporizarlo a temperaturas cercanas a los 1000°C . El vapor de zinc reacciona con el oxígeno del aire para formar el ZnO, acompañado por un descenso en su temperatura y luminiscencia brillante. Con este método se obtienen partículas aglomeradas con tamaño micrométrico. El otro método de obtención en la industria es el conocido como proceso directo o americano y empieza con diversos compuestos de zinc contaminados, tales como minerales de zinc o fundiciones de subproductos. Los precursores de zinc son reducidos (reducción carbotérmica) mediante calentamiento con una fuente de carbón como antracita para producir vapor de zinc, el cual es oxidado como en el proceso indirecto. Debido a la baja pureza del material de origen, el producto final también presenta baja calidad en el proceso directo comparada a la del indirecto [58].

La obtención de ZnO en escala nano ha logrado un progreso extraordinario en la mejora de las propiedades de este material para diferentes aplicaciones. En este punto los procesos de síntesis juegan un papel importante. Existen reportes sobre un gran número de métodos diferentes en todo el mundo para la síntesis de nanopolvos, compuestos y películas de ZnO nanoestructurados como son: la precipitación, la técnica química húmeda, el proceso sol-gel, el método hidrotermal, el proceso solvotermal y las técnicas de microondas, etc. También se han empleado métodos físicos utilizando transporte de gas, sputtering, deposición física de vapor, entre otros [59].

3.4.2. ZnO nanoestructurado. Aplicaciones

Las nanoestructuras de ZnO se pueden dividir en cerodimensionales (0D), unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Cada una de estas nanoestructuras se puede subdividir en matrices de puntos cuánticos, matrices alargadas, matrices planas y estructuras ordenadas, respectivamente. La **Fig. 14** muestra las morfologías de los óxidos de zinc que tienen diferentes dimensiones. Las matrices 1D de ZnO incluyen nanobarras, nanofibras, nanocables, nanotubos y nanoagujas. Ejemplos de nanoestructuras de ZnO en matrices 2D y 3D son nanohojas y nanoflores, respectivamente [60].

Los nanomateriales basados en ZnO se han empleado en una serie de aplicaciones emergentes debido a las propiedades mejoradas que presentan respecto al mismo material en escalas micro o macro. Estas propiedades hacen que el ZnO se emplee en fotocatalisis, en celdas solares, en procesos fotovoltaicos, electrónicos, en dispositivos eléctricos, en recubrimientos ópticos, en sensores de gas, en productos de cuidado personal y vehículo de fármacos. Se ha informado de

que los puntos cuánticos de ZnO nanométricos pueden incorporarse a una sonda fluorescente como un receptor de detección para la detección de iones de cobre (II) en agua debido a sus características excepcionales, como su alto rendimiento cuántico y su estabilidad. ZnO 1D tiene una aplicación potencial generalizada en electrónica, optoelectrónica y detección de gases [63].

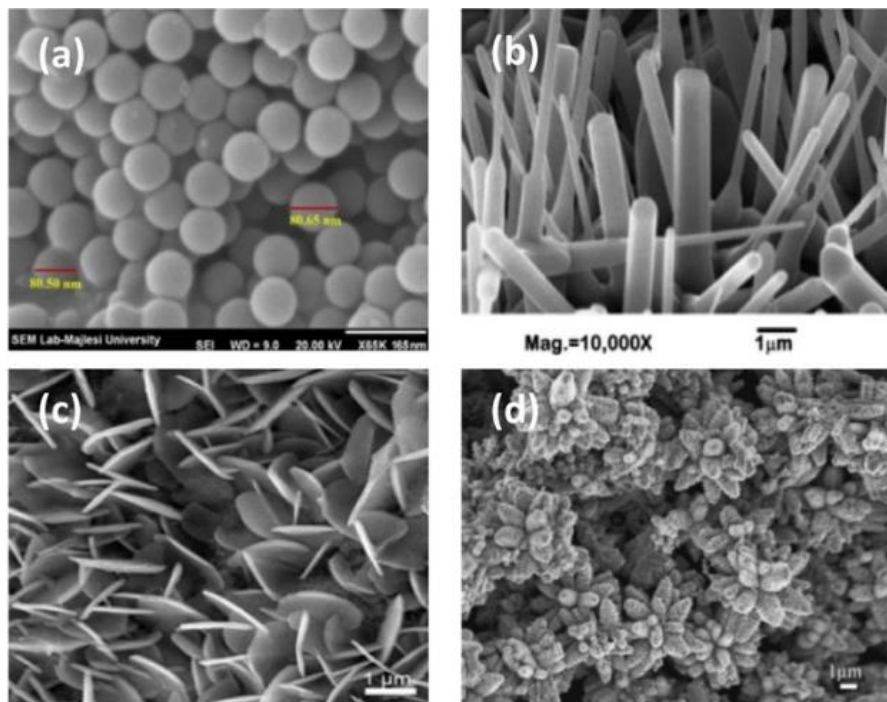


Figura 14. SEM de ZnO con diferentes morfologías: a) nanoesferas 0D, b) nanoalambres 1D, c) nanohojas 2D y d) nanoflores 3D.

3.5. Del grafito al óxido de grafeno reducido

3.5.1. Grafito

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono en la naturaleza. Está formado por capas de carbono superpuestas (**Fig. 15**). Es un sólido blando de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con mucha facilidad. En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja, que aumenta con la temperatura, comportándose pues como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y aumenta proporcionalmente a la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico [64].

El grafito cristaliza en el sistema hexagonal. Los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital π perpendicular a ese plano quede libre (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafito). El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte. Sin embargo, las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π , y son mucho más débiles. Esta estructura laminar hace que el grafito sea un

material marcadamente anisótropo, o sea que sus propiedades varían según la dirección en que son examinadas [65].

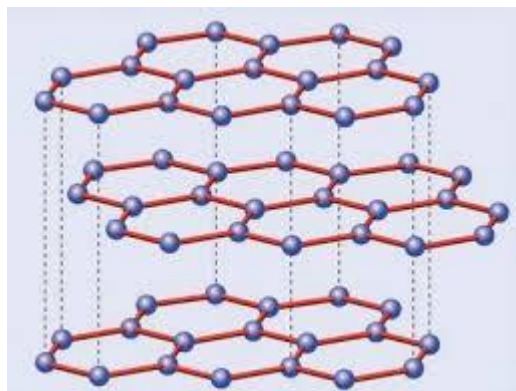


Figura 15. Estructura atómica del grafito.

Entre las muchas aplicaciones del grafito se pueden mencionar las siguientes: el grafito mezclado con una pasta se utiliza para fabricar la mina de los lápices. Se usa como componente de ladrillos refractarios, crisoles, etc. Al deslizarse las capas fácilmente en el grafito, resulta ser un buen lubricante sólido. Se utiliza en la fabricación de diversas piezas en ingeniería, como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc. Debido a su conductividad eléctrica y a su resistencia química se usa para fabricar electrodos. También tiene otras aplicaciones eléctricas, como los carbones de un motor (escobillas), que entran en contacto con el colector. Se emplea en reactores nucleares, como moderador [66].

3.5.2. Grafeno

Como se explicó en el epígrafe anterior el grafito está constituido por capas o láminas de carbono superpuestas unas encima de las otras. Cada una de estas láminas de carbono se conocen como grafeno y este también es una de las formas alotrópicas del carbono. Dicho con otras palabras, el grafeno es un material cristalino bidimensional (2D), que consta de una sola capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 firmemente dispuestos en una red de panal hexagonal (**Fig. 16**). Tiene un espesor del tamaño de un átomo y es considerado como material de construcción básico para materiales gráfiticos de todas las dimensiones, como los nanotubos de carbono y los fullerenos. o apilarse para formar el grafito 3D [67].

La principal ventaja del grafeno es su alta resistencia (200 veces más resistente que una hipotética lámina de acero del mismo espesor) y durabilidad, conjugadas con una asombrosa flexibilidad. Se trata de un material muy ligero, y además, es un excelente conductor. Posee gran capacidad para almacenar energía, por lo tanto tiene miles de usos porque es un material que logra mejorar eficientemente las funciones de cualquier otro existente [67].

El grafeno ya ha revelado una gran cantidad de aplicaciones potenciales con posibles usos en pantallas táctiles, condensadores, dispositivos espintrónicos, pilas de combustible, baterías, sensores, películas transparentes conductoras, circuitos de alta frecuencia, eliminación de materiales tóxicos, electrónica y biomedicina.

También se ha demostrado que el grafeno puede ser funcionalizado químicamente, lo que amplía grandemente sus aplicaciones.

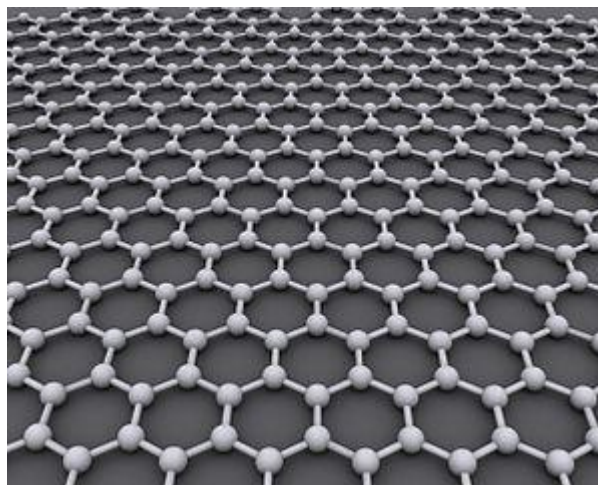


Figura 16. Representación gráfica del grafeno.

El grafeno ha sido sintetizado por varios métodos como:

1. Deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés)
2. Método de descarga de arco
3. Reducción térmica
4. Exfoliación micromecánica
5. Reducción química

El resultado de estos métodos de producción son grafenos con distintas calidades, tamaños y número de capas apiladas, y por tanto, con distintas propiedades. Por otro lado, cada método implica un orden de magnitud distinto en la posibilidad de producción industrial, lo que lleva a una variedad en precios. Por ejemplo, el método de exfoliación micromecánica es el que permite obtener un grafeno de mayor calidad, ya que se parte de HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite), pero industrialmente no es viable. Otro tipo de grafeno, el producido por la técnica CVD sobre sustrato (principalmente, cobre) produce láminas de grafeno de grandes dimensiones (centímetros), de elevada pureza y calidad cristalina, y muy selectivo en monocapa, pero precisa de la misma superficie de láminas de cobre que de grafeno a producir y de un sistema a vacío controlado, lo que implica una limitada capacidad de producción en masa. En cambio, la producción por reducción química permite el escalado industrial. De esta forma, habrá distintos tipos de grafeno en función de la aplicación para la que se necesite y, por tanto, muy distintos precios [27].

3.5.3. Óxido de grafito/óxido de grafeno

Óxido de grafito es un compuesto de carbono, oxígeno, e hidrógeno en proporciones variables, obtenido tras el tratamiento de grafito con un oxidante fuerte. El producto con mayor grado de oxidación es un sólido amarillo con una relación C:O entre 2.1 y 2.9, que mantiene la estructura en capas del grafito pero con un espacio entre capas mucho más grande e irregular debido a los grupos

oxigenados y al agua que se encuentra entre las capas. Aunque la estructura y propiedades del óxido de grafito dependen del método de obtención y el grado de oxidación. Normalmente se conserva la estructura de las capas de la materia prima, pero las láminas están separadas entre sí por el doble de distancia. (~0.7 nm) que en el grafito. Estrictamente hablando, “óxido” es un nombre incorrecto pero históricamente asentado. Además de grupos de oxígeno epóxido (átomos puente de oxígeno), se han hallado experimentalmente los siguientes grupos funcionales: carbonilo (=CO), hidroxilo (-OH), fenol y grupos organosulfurados enlazados por ambos lados. El óxido de grafito es muy hidrofílico y es fácilmente hidratable si se expone a vapor de agua o se sumerge en agua, conduciendo a un aumento de la distancia interlamilar (hasta 1.2 nm en estado saturado). El estado de hidratación máximo del óxido de grafito en agua líquida corresponde a 3 capas de agua entre capas sucesivas de grafeno. La eliminación completa del agua del óxido de grafito es muy complicada debido a que se produce una descomposición y degradación parcial entre 60 y 80 °C [68].

El óxido de grafito fue sintetizado por primera vez por el químico Benjamin C. Brodie en Oxford en 1859, tratando grafito con una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante. En 1957 Hummers y Offeman desarrollaron un método más seguro, rápido, y eficiente usando una mezcla de H_2SO_4 , NaNO_3 , y KMnO_4 , que sigue siendo ampliamente usado, a menudo con modificaciones [68].

El óxido de grafito posee una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafeno, altamente hidrófilas. Los grupos funcionales oxigenados y las moléculas de agua adsorbidas incrementan la distancia entre láminas (6-12 Å, dependiendo de la humedad), con lo que la energía de interacción entre capas disminuye y el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable en medio acuoso, aunque algunos disolventes orgánicos polares también han demostrado ser efectivos. Se consiguen así suspensiones coloidales de monocapas de óxido de grafeno (OG), estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por la carga negativa que adquiere la dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan [68].

El óxido de grafeno es muy similar químicamente, al óxido de grafito, pero cuenta con estructuras diferentes. El óxido de grafeno en lugar de tener estructura de capas apiladas como el óxido de grafito, solo consta de una o pocas capas, obteniendo un material más exfoliado. La funcionalidad de la superficie (medio básico) debilita en gran medida las interacciones entre las capas, debido a su carácter hidrofílico y cargas aniónicas. El ultrasonido o la agitación magnética son las técnicas más comunes para utilizar en la exfoliación del óxido de grafito a óxido de grafeno. El tratamiento con ultrasonido en agua o en medios orgánicos polares, a pesar de ser más rápida, tiene una desventaja, debido a que causa un considerable daño a las hojas del GO [69].

3.5.4. Reducción del OG

El proceso de reducción se encuentra entre las reacciones más importantes del GO debido a las similitudes que existen entre el OGr y el grafeno prístino. La

reducción del GO se puede lograr principalmente por vía térmica o química, además de otros métodos menos utilizados.

3.5.4.1. Reducción térmica

En las primeras etapas de investigación sobre el grafeno, se utilizaron calentamientos rápidos ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) generalmente para exfoliar el óxido de grafito y así obtener grafeno. El mecanismo de exfoliación es principalmente la expansión repentina de los gases de CO o CO_2 moviéndose entre los espacios de las capas de grafeno durante el calentamiento de óxido de grafito. El aumento de temperatura hace que el oxígeno que contiene los grupos funcionales unidos en el plano del carbono se descomponga en gases creando así, presión entre las capas apiladas. Las hojas exfoliadas pueden ser llamadas óxido de grafeno altamente reducido o grafeno químicamente modificado. Un efecto notable de la exfoliación térmica es el daño estructural de las hojas de grafeno causados por la liberación de monóxido y dióxido de carbono. Aproximadamente del 30% al 50% de la masa del óxido de grafito se pierde durante el proceso de exfoliación, dejando en las hojas defectos en toda la red [69].

3.5.4.2. Reducción química

La reducción del OG con agentes reductores químicos, puede realizarse a temperatura ambiente o con un calentamiento moderado.

El uso de hidracina como reductor del óxido de grafeno se reportó por primera vez por Stankovich. La reducción por hidrazina y sus derivados, como el hidrato de hidrazina y dimetilhidrazina, se puede lograr mediante la adición del reactivo líquido a una dispersión acuosa de OG, lo que resulta en hojas de OGr agregados debido al aumento de su hidrofobicidad. Después que se seca, se obtiene un polvo negro. La toxicidad de la hidracina hace que sea inapropiada para la síntesis de OGr en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo. Entre ellos están los híbridos metálicos como el borohidruro de sodio (NaBH_4) que es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos y es incapaz de eliminar los grupos alcohol [70].

El ácido ascórbico (vitamina C) se propone como sustituto de la hidracina, ya que no es tóxico y permita alcanzar relaciones atómicas C/O semejantes. Además de estos también se han empleado reductores como el ácido yodhídrico (HI), la hidroquinona, la hidroxilamina, etc. Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la reducción electroquímica y la solvothermal. El principal inconveniente de la reducción química es que no permite la total eliminación de los grupos funcionales y además puede introducir heteroátomos en la estructura, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea la hidracina [70].

3.5.5. Nomenclatura

La principal diferencia entre el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, como se muestra en la **Fig.17**, es la disminución en la relación del número de

átomos de oxígenos con respecto al de átomos de carbono presentes en la estructura, mientras que en el grafeno está constituido únicamente por carbonos. Conviene entonces establecer una nomenclatura que permita diferenciar los distintos materiales para los cuales se suele usar el término grafeno que no son propiamente grafeno, puesto que sus propiedades difieren unas de otras. Se usa la siguiente terminología que coincide con la usada comúnmente en la literatura y con la propuesta por la IUPAC:

- Grafeno (G): una lámina de grafito cuando está aislada. También se le denomina grafeno prístino, cuando se ha obtenido por exfoliación física y su naturaleza electrónica no ha sido alterada.
- Óxido de grafito: material laminado preparado mediante el tratamiento de grafito con oxidantes fuertes, por los cuales la superficie y los bordes del grafito sufren oxidación química covalente, generando un incremento en la distancia interlaminar con respecto al grafito.
- Óxido de grafeno (OG): una monocapa de óxido de grafito, frecuentemente obtenida por exfoliación del óxido de grafito.
- Óxido de grafeno reducido (OGr): material obtenido por reducción térmica o química del óxido de grafeno, donde se ha eliminado gran parte del oxígeno. Debe distinguirse del grafeno prístino por la existencia de heteroátomos y defectos estructurales.

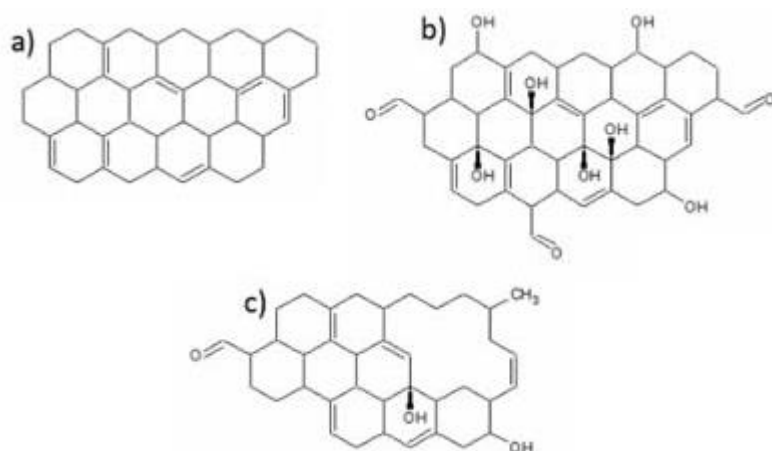


Figura 17. Estructura química: a) Grafeno, b) OG y c) OGr.

3.6. Técnicas de caracterización

3.6.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis versátil y no destructiva para la identificación y determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes en muestras sólidas o en forma de polvos. Un cristal está formado por un conjunto de átomos que se repiten en una red tridimensional periódica. Las propiedades de los materiales cristalinos dependen de su composición química (qué tipo de átomos forman el conjunto de átomos que se repite y cuántos son) y de su

estructura (cómo están colocados esos átomos y cómo se repiten para formar el cristal). Los materiales cristalinos se diferencian unos de otros ya sea por su composición, o bien, por su estructura.

Un compuesto con una composición y estructura definidas se conoce como fase cristalina. Así pues, la técnica de DRX permite distinguir una fase cristalina de otras y conocer su estructura. Tal identificación se alcanza comparando patrones de difracción obtenidos a partir de una muestra desconocida con relación a una base de datos internacional que contiene patrones de referencia de un gran número de materiales. El fenómeno de la difracción de rayos x es el resultado de la interacción de un tipo específico de radiación (rayos X) con los átomos ordenados de los cristales. Se utilizan rayos x porque son del orden de las distancias interatómicas en los cristales 1Å ($\text{Å}=1\times 10^{-10}\text{ m}$), lo que posibilita la aparición de fenómenos de interferencia y de direcciones de difracción. La interacción de los rayos X con los cristales se explica mediante la Ley de Bragg, que se resume a continuación. Si se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, se observa la aparición de haces difractados según direcciones discretas y características de dicho cristal de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Donde n es un número entero de veces de la longitud de onda, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En una interpretación sencilla de la Ley de Bragg, las familias de planos cristalográficos paralelos de un cristal se comportarían como “espejos” que “reflejan” los rayos X para algunos ángulos de incidencia determinados. Los ángulos (θ) de los rayos X difractados dependen de la distancia que separa los planos cristalográficos (d) y de la longitud de onda de los rayos X utilizados (λ). El equipo empleado para hacer estas mediciones se conoce como difractómetro y sus resultados son expresados en términos gráficos por medio de un difractograma, el cual muestra el resultado de realizar un experimento de difracción en el que se miden las intensidades de los rayos X difractados por un cristal y los ángulos θ donde aparecen. La aparición de un pico (o reflexión) en el difractograma indica que los cristales de la muestra tienen una familia de planos con una distancia interplanar tal que se cumple la ley de Bragg para la longitud de onda utilizada en el ángulo medido. Como en un cristal están definidos numerosos planos cristalográficos, en los difractogramas de una fase cristalina se observan diferentes señales para diferentes ángulos. Además, las señales tienen una intensidad variable, dependiendo de los átomos que componen el cristal y de su posición.

3.6.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los equipos más versátiles en el estudio y análisis de materiales sólidos. Se usa para caracterizar morfológicamente una amplia gama de compuestos, entre ellos, la nanopartículas. Permitiendo además conocer su composición elemental. Algunas de las ventajas que se encuentran al utilizar este dispositivo como herramienta y no un microscopio

óptico, se deben a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, lo que permite obtener más información sobre: la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material observado. El principio de funcionamiento del MEB se basa en el proceso de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía. Para con ayuda de un detector generar una imagen punto a punto de la muestra. El sistema de espectroscopía de discriminación de energía de rayos X o mejor conocido como EDS por sus siglas en inglés, es un sistema que se acopla a los microscopios electrónicos. Los cuales permiten realizar análisis elemental o caracterización química de una muestra. Las capacidades de caracterización de la técnica de EDS se deben, en gran parte, al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que genera rayos X característicos con energías diferentes respecto a otros elementos. Los parámetros que permiten conocer la calidad de un MEB son: la profundidad de foco (depende completamente del instrumento y de las condiciones de operación), el ruido de la imagen (influye la muestra) y la resolución (el equipo y la muestra tienen gran influencia). Con este aparato se puede formar la imagen de los detalles de la superficie de la muestra, por ello es útil para estudiar sus características morfológicas y topográficas (relieve), la ya mencionada composición química, el espesor (viendo la muestra transversalmente), entre otros.

3.6.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja (IR) por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones

derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

La técnica de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) se ha convertido en la técnica estándar para la medición de espectros FTIR. La luz infrarroja pasa a través de un cristal de un determinado material (diamante, ZnSe o germanio) e interactúa con la muestra, que se presiona sobre el cristal. En esta técnica el buen contacto entre la muestra y el cristal es muy importante.

3.6.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema.

El efecto de Raman se debe a la incidencia de un fotón incide sobre una molécula y la consecuente interacción con la nube de electrones de los enlaces de esta, excitando la molécula a un estado virtual. En el efecto Raman espontáneo, la molécula se excita desde el estado fundamental a otro estado de energía virtual, y la posterior relajación a un estado vibracional excitado genera la llamada dispersión Raman Stokes. En caso de que la molécula estuviera en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes.

Para exhibir el efecto Raman, la molécula requiere un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica con la coordenada vibracional. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman, por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento está determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

Un espectrómetro Raman moderno y compacto consta de varios componentes básicos, incluido un láser que sirva como fuente de la excitación para inducir la dispersión Raman. La energía del láser se transmite a la muestra y se recoge de ella mediante cables de fibra óptica. Se utiliza un filtro de hendidura o de borde para

eliminar la dispersión de Rayleigh y anti-Stokes y la luz dispersa restante de Stokes se transmite a un elemento de dispersión, normalmente una rejilla holográfica. Un detector CCD captura la luz, lo que da lugar al espectro Raman.

3.6.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 180 y 800 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que las bandas de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. La absorción de las radiaciones UV, visibles depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y solo dejan pasar aquellas longitudes de onda no absorbida. Para el análisis de catalizadores suele utilizarse una variante de esta espectroscopía llamada espectroscopía de reflectancia difusa. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande con relación a la longitud de onda.

3.6.6. Fotoluminiscencia (PL)

Fotoluminiscencia: Es una luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético. Usualmente, la luz de excitación es ultravioleta o visible, y la luz emitida por el material luminiscente tiene una longitud de onda mayor. Los rayos X en particular producen una intensa luminiscencia. En el caso de los minerales fotoluminiscentes, la luz es absorbida durante un determinado periodo de tiempo y, al ser emitida, lo hace con una longitud de onda mayor que la incidente, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de refracción (difracción o reflexión). La fotoluminiscencia se presenta en materiales masivos y nanoestructurados, tales como nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos, así como en nanopartículas metálicas.

Por tal motivo sirve como técnica de caracterización óptica no destructiva que detecta la emisión de un material cuando es estimulado con una radiación. Es usada para analizar el comportamiento de la recombinación radiante de portadores fotoexcitados.

3.7. Justificación

Esta investigación se centrará en la síntesis y caracterización de nanopartículas núcleo-coraza de BFO@ZnO por un método de doble Coprecipitación, que posteriormente serán injertadas en OGr, buscando obtener un material semiconductor con mayor aprovechamiento de luz visible, menor energía de Banda Prohibida y menor recombinación de excitones que el BFO puro.

3.8. Hipótesis

Es posible obtener un compuesto a base de BFO@ZnO/Gr con mayor aprovechamiento de luz visible, menor energía de Banda Prohibida y menor recombinación de excitones que el BFO puro.

3.9. Objetivos

3.9.1. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del compuesto BFO@ZnO/OGr.

3.9.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar nanopartículas de BFO por el método de Coprecipitación.
- ✓ Caracterizar las nanopartículas de BFO mediante XRD, SEM, FTIR, UV-vis y PL.
- ✓ Sintetizar heteroestructura de BFO@ZnO utilizando el método de Precipitación.
- ✓ Caracterizar las nanopartículas de BFO@ZnO mediante XRD, SEM, FTIR, UV-vis y PL.
- ✓ Sintetizar nanoláminas de OGr por el método de Hummers modificado.
- ✓ Caracterizar las nanoláminas de OGr mediante XRD, SEM, FTIR y Raman.
- ✓ Decorar las nanohojas de OGr con las nanopartículas de BFO@ZnO por el método de sonicación.
- ✓ Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente el material final obtenido mediante las técnicas instrumentales XRD, SEM, FTIR, UV-vis y PL.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de materiales.

4.1.1. Síntesis de BiFeO_3 utilizando el método de Coprecipitación.

Para este experimento se necesitaron vasos de precipitado, balanza digital, agitadores magnéticos, plancha de calentamiento, mufla y horno. En cuanto a reactivos, se utilizaron nitrato de bismuto pentahidratado: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nitrato de hierro III nonahidratado: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Polietilenglicol (PEG), ácido nítrico: HNO_3 . En 25 mL de una solución de HNO_3 al 0.5M se agregaron 1.2127 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ seguido de 10 min de agitación continua, pasado este tiempo y sin dejar de agitar se añadieron 1.0096 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para una relación equimolar entre Bi y Fe. Posteriormente se adicionaron 0.5 mL de PEG, 10 min. después, muy lentamente, gota a gota, se pipetearon 5mL de solución de NaOH al 0.5 M. En estas condiciones se dejó proceder la reacción durante 1h, se observó un cambio de coloración en la solución que va a pasar a marrón-rojizo. Seguidamente, el vaso de precipitado se introdujo en la mufla para efectuar un proceso de secado a 300 °C durante 30 min, el polvo seco se llevó a calcinar al horno a 600 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Después de calcinar, el polvo obtenido fue lavado con etanol y agua y centrifugado con el objetivo de eliminar cualquier impureza, este proceso de lavado-centrifugado se repitió varias veces hasta lograr un pH neutro. La muestra limpia fue secada a 80 °C durante toda la noche. Finalmente se trituro el polvo en un mortero. El proceso de síntesis puede verse resumido en la **Fig.18**.

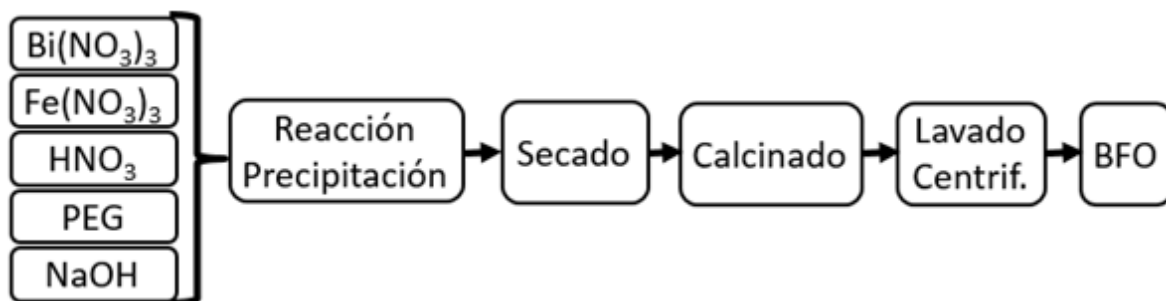


Figura 18. Síntesis de BFO por el método de Coprecipitación.

4.1.2. Recubrimiento del BFO con ZnO.

Los materiales utilizados fueron BFO, nitrato de cinc hexahidratado: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de sodio: NaOH . En 25 mL de agua destilada se añadieron 0.15 g BFO que fueron dispersadas en ultrasonificación durante 1 h, seguidamente fueron colocados sobre una plancha con agitación. En esta dispersión fueron disueltos 0.75 g (0.1 M) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación continua durante 1 h. Paralelamente se preparó una solución de NaOH al 2 M (2 g en 25 mL de agua). Transcurridos los 60 min se añadió la solución de NaOH a la solución de Zn, este proceso se realizó gota a gota. Se dejó proceder la reacción química durante 2 h. Posteriormente se realizaron lavados con etanol y agua y centrifugado con el objetivo de eliminar cualquier impureza, este proceso de lavado-centrifugado se repitió varias veces hasta lograr un pH neutro. Acto seguido se secó el precipitado a 80 °C durante toda la noche. Al día siguiente, el polvo seco fue calcinado a 500 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La metodología para la síntesis de nanopartículas de BFO@ZnO puede verse en la Fig. 19.



Figura. 19. Proceso de recubrimiento de nanopartículas de BFO con ZnO.

4.1.3. Síntesis de OGr por el método de Hummer modificado.

Para la síntesis del OGr por el método de Hummer se emplearon los siguientes reactivos: polvo de grafito, ácido sulfúrico: H_2SO_4 , nitrato de sodio: NaNO_3 , permanganato de potasio: KMnO_4 , peróxido de hidrógeno: H_2O_2 , ácido clorhídrico: $\text{HCl}_{(\text{ac})}$, ácido ascórbico: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y agua destilada. A 0.5 g de grafito se le añadieron 25 mL de H_2SO_3 concentrado, esta mezcla se sometió a agitación constante a temperatura ambiente, posteriormente se agregaron 0.5 g de NaNO_3 sin dejar de agitar. Pasado un tiempo, se disminuyó la temperatura del sistema hasta 5 °C para poder agregar muy lentamente el KMnO_4 . Después, la solución se colocó en baño de María a 40 °C durante 30 min. con agitación. En esta condición se añadieron el H_2O_2 y HCl hasta obtener una pasta de color amarillo. Esta pasta fue lavada con agua desionizada y centrifugada varias veces hasta obtener pH neutro y posteriormente secada a 100 °C durante 24 h, obteniéndose así, el óxido de grafito, el cual se sometió a un proceso de exfoliación en un baño ultrasónico durante 1 h para obtener el óxido de grafeno. Se añadió el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y se mantuvo la mezcla en agitación hasta la reducción del óxido de grafeno, lo cual fue indicado por el color, que pasó de marrón a negro. El material obtenido se secó a 100 °C durante 24 h.

4.1.4. Acoplamiento de las nanopartículas BFO@ZnO con OGr por el método de sonicación.

Se dispersaron 90 mg de BFO@ZnO en 20 ml de etanol y se ultrasonizaron durante 1 h. Simultáneamente, 10 mg de OGr fueron dispersados en 20 ml de etanol por ultrasonificación durante 1 h. Después de eso, ambas soluciones se mezclaron y se ultrasonizaron durante 2 h para lograr un adecuado acoplamiento. Seguidamente se secó el material a 80 °C durante 2 h. Este procedimiento puede verse resumido en la Fig. 20.

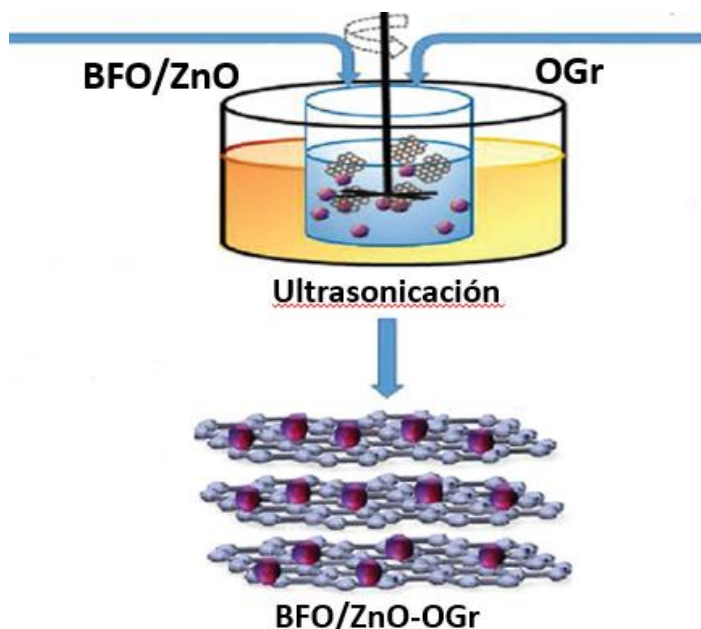


Figura. 20. Acoplamiento de las nanopartículas de BFO@ZnO entre las nanolaminas de OGr.

4.2. Técnicas de caracterización de los materiales.

4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante DRX se determinaron las fases, planos y estructura cristalina presentes en BFO, BFO@ZnO, OGr y BFO@ZnO-OGr. Para tal propósito, se utilizó un difractómetro de rayos x Brucker D2 Phaser a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Cu 1.5418 Å, la intensidad fue medida en el intervalo 2θ de 20° a 90° a una velocidad de 0.05 °/s. Este equipo se encuentra situado en Laboratorio de Materiales II, FCQ.

Aunado a esto, se estimaron los tamaños de cristalito promedio haciendo uso de los difractogramas, el cálculo se hizo por medio de la ecuación de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{(0.9)(\lambda)}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Donde:

t: tamaño de cristalito en nm.

λ = Longitud de onda de los rayos X. Para el difractómetro utilizado es 0.15418 nm.

FWHM: anchura a media altura (del inglés Full Width at Half Maximum) en rad.

θ : valor angular de las señales o ángulo de Bragg.

A partir de la difracción de rayos X también se puede estimar la distancia interplanar (d) que hay entre los planos que provocan difracción, haciendo uso de la Ley de Bragg (**Ec. 1**).

4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Esta técnica fue utilizada para obtener información sobre la morfología, tamaño de partículas y la composición elemental de la superficie de las muestras preparadas (BFO, BFO@ZnO, OGr y BFO@ZnO-OGr). Fue llevada a cabo en el microscopio JEOL JSM-6701F que se encuentra ubicado en Posgrado, FCQ. Para capturar la morfología y determinar la composición elemental de las nanopartículas se sometió la muestra a vacío. El haz de electrones primarios que genera el cañón de electrones se enfocó sobre la superficie de la muestra, con un voltaje bajo para la obtención de las micrografías y con un voltaje mayor para obtener la composición atómica. La composición elemental de las muestras de nanopartículas se obtuvo con un detector de energía dispersa EDXS que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra en respuesta a ser golpeada por electrones y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

4.2.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Se utilizó para proporcionar información sobre las propiedades vibracionales de los enlaces presentes en los materiales obtenidos (BFO, BFO@ZnO, OGr y BFO@ZnO-OGr), y posibles impurezas que pudieran estar presentes. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro marca PerkinElmer, FT-IR Spectrometer Spectrum Two ubicado en Laboratorio de Materiales I, FCQ. Este equipo consta de un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés). Con esta técnica solo se coloca una pequeña cantidad de muestra a analizar sobre un disco de Germanio que tiene el ATR para efectuar la medición. El rango de medición de este equipo es en el IR medio que va desde 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} .

4.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

Para analizar el comportamiento de las muestras bajo irradiación de luz ultravioleta-visible se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800 (Laboratorio de Materiales I, FCQ). Hay que señalar que este equipo no cuenta con la técnica de Reflectancia Difusa (DRS). Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente en un rango de 200 nm a 800 nm de longitud de onda. Para medir los analitos y poder compararlos entre ellos se dispersaron 0.001g de muestra en 50 mL de isopropanol (2%). Se utilizó la **Ec. 5** para determinar los valores de energía de banda prohibida (E_g) a partir de los espectros de absorción.

$$E_g = h\nu \quad (3)$$

Donde:

E_g : Energía de la banda prohibida en eV.

h : constante de Planck ($\sim 4,14 \times 10^{-15}$ eV·s)

ν : frecuencia de los fotones

Si

$$\nu = c/\lambda \quad (4)$$

Donde:

c : velocidad de la luz ($\sim 300\,000 \times 10^9$ nm/s)

λ : longitud de onda en nm, correspondiente al mayor valor de absorción

Sustituyendo Ec. 4 en Ec. 3 así como los valores de las constantes c y λ en Ec. 3 se tiene que:

$$E_g [\text{eV}] = 1240/\lambda_{\text{máx}} \quad (5)$$

4.2.5. Espectroscopía por fotoluminiscencia (PL).

Los espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras fueron obtenidos utilizando un PerkinElmer, Fluorescence Spectrometer LS 55. (Laboratorio de Materiales I, FCQ). Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente y con una λ de excitación de 525 nm. Para medir los analitos y poder compararlos entre ellos se dispersaron 0.001g de muestra en 50 mL de isopropanol (2%).

4.2.6. Espectroscopía Raman.

Se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman para las muestras de OGr para poder observar las bandas G y D, propias de compuestos carbonosos, utilizando un microscopio confocal in via Raman con un láser de 514 nm, un objetivo de 50x, 1 mW.

4.2.7. Disposición de residuos generados

No se podrá trabajar en el laboratorio sin tomar las siguientes medidas de seguridad:

- ✓ Leer las etiquetas de seguridad.
- ✓ Utilizar los equipos de protección individual (bata, gafas de seguridad, guantes, zapato cerrado, etc.).
- ✓ Trabajar con orden y limpieza.
- ✓ Actuar responsablemente.
- ✓ Atención a lo desconocido.

Dependiendo de la naturaleza y peligrosidad del residuo que se genere éste se depositará en el respectivo contenedor:

- ✓ El material de cristal roto en el contenedor de “Vidrio impregnado con sustancias peligrosas”.
- ✓ Los papeles impregnados o contaminados, así como los absorbentes contaminados para contener derrames al contenedor de “Basura Industrial”.
- ✓ Los residuos sólidos inorgánicos y las sales inorgánicas al contenedor tipo B especial para este fin.

Además, en el laboratorio se tienen los siguientes contenedores si así ameritara la situación:

Tabla 1. Contenedores para el correcto manejo de residuos producidos.

Residuo	Contenedor
Óxidos metálicos	B
Residuos orgánicos sólidos	G
Sales metálicas	B
Soluciones de metales	(N) → E
Residuos orgánicos líquidos	(N) → A
Mezcla de polvos orgánicos y metálicos	G

En resumen, los residuos se tirarán en contenedores especiales para este fin para su posterior recogida por servicios especializados. No se tirarán directamente por el fregadero productos que reaccionen con el agua (sodio, hidruros, amiduros, halogenuros de ácido), productos que sean inflamables (disolventes) o que huelan mal (derivados de azufre).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras obtenidas

Para comprobar si las síntesis efectuadas fueron exitosas y si se obtuvieron las fases deseadas en estado de pureza y cristalinidad, se utilizó la técnica de DRX. En la Fig. 21 aparecen los patrones de difracción de BFO, ZnO y BFO@ZnO.

Como puede verse en el caso de la ferrita de bismuto está definida la fase de perovskita con grupo espacial $R3c$ y estructura cristalina romboédrica, ya que las señales de difracción obtenidas son consistentes con la ficha cristalográfica JCPDS 01-070-5668 obtenida de la base de datos del difractómetro que se encuentra en Posgrado. En la figura aparecen indexados todos los planos que producen difracción en el BFO. No aparecen señales relacionadas con alguna impureza y el tamaño de cristalito fue calculado según la ecuación de Debye–Scherrer (**Ec. 2**) obteniéndose un valor de aproximadamente 14 nm.

El patrón de DRX del ZnO (**Fig. 21**) muestra claramente la formación de la fase Wurtzita, con sistema cristalino hexagonal y grupo espacial $P6_3mc$. Cada una de las señales de difracción obtenidas experimentalmente coinciden con las de la ficha JCPDS 00-036-1451 de la base de datos, observándose un ligero corrimiento hacia la izquierda en las señales obtenidas experimentalmente, que puede deberse a esfuerzos tensiles existentes en la muestra. No se observaron señales de difracción relacionadas con impurezas, lo que sugiere una adecuada cristalinidad. El ensanchamiento de las señales indica que el material preparado se encuentra en la escala nanométrica. El tamaño de cristalito del ZnO es de aproximadamente 15 nm y fue calculado utilizando la ecuación de Debye–Scherrer (**Ec. 2**), en el cálculo se tuvieron en cuenta todas las señales de difracción.

Por último, en el caso de la nano heteroestructura, puede afirmarse que están presentes las dos fases de interés, tanto la fase perovskita del BFO como la fase wurtzita del ZnO para dar lugar a la formación del compuesto. Hay que señalar que con esta caracterización no se puede afirmar que se tiene la estructura núcleo-coraza deseada. Con DRX solo se puede afirmar que se tienen las fases, pero cómo están estructuradas solo se puede determinar con microscopía. Analizando el

patrón del BFO@ZnO puede verse que aparecen las señales correspondientes a la estructura cristalina romboédrica del BFO (etiquetadas con un cuadrado negro) y las señales correspondientes al sistema hexagonal del ZnO (etiquetadas con una circunferencia), hay algunas señales comunes para ambas estructuras que se encuentran empalmadas. El tamaño de cristalito fue estimado en 18 nm.

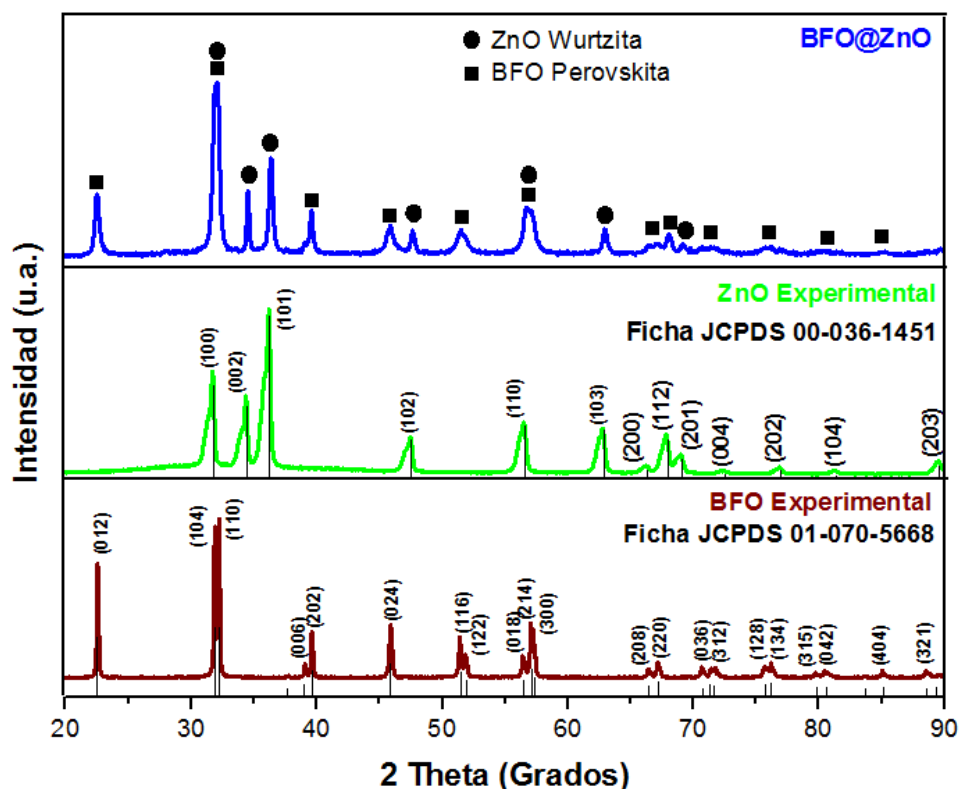


Figura 21. Patrones de Difracción de nanopartículas de BFO, ZnO y BFO@ZnO.

DRX es una técnica fundamental en la monitorización de la calidad del proceso de síntesis del OGr partiendo de grafito. Haciendo un difractograma a las muestras obtenidas al final de cada etapa se puede conocer si los procesos de oxidación, exfoliación y reducción son exitosos.

En la **Fig. 22** aparecen las señales obtenidas por DRX para el grafito, OG y OGr sintetizados en este trabajo. El grafito presenta un difractograma típico. Tiene una señal intensa y aguda en 26.36° correspondiente al plano cristalográfico (002) que confirma la presencia de una estructura de capas bien ordenada con un espaciado d entre las mismas de 0.3457 nm (utilizando **Ec. 1**), a lo largo de la dirección (002). En la **Tabla 1** aparece una comparación de los parámetros d y 2θ obtenidos aquí respecto a lo obtenido previamente por otros autores para grafito, OG y OGr.

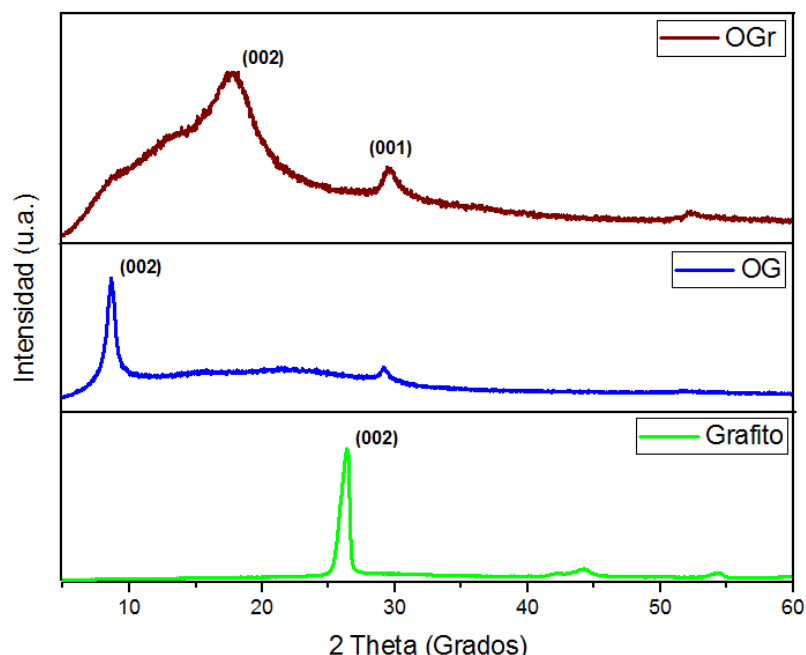


Figura 22. Difractogramas del grafito, OG y OGr obtenidos experimentalmente.

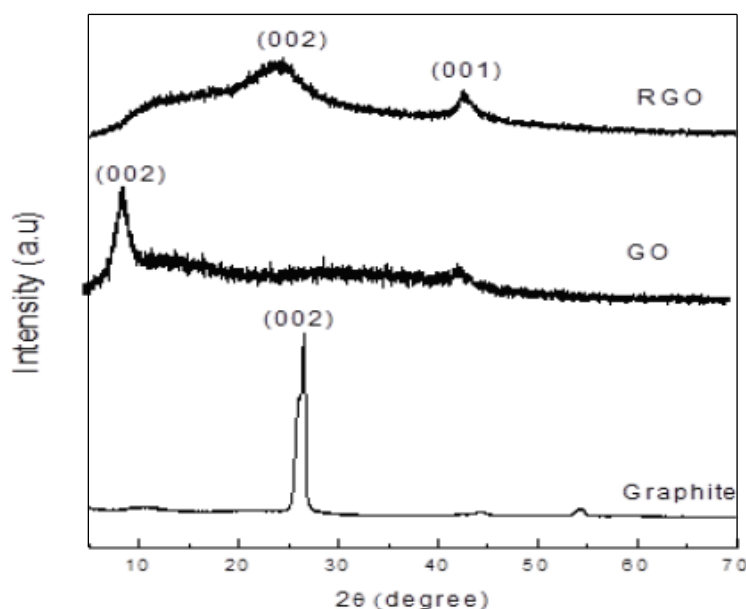


Figura 23. Difractogramas del grafito, OG y OGr según Hidayah y col.

El OG no tiene carta cristalográfica reportada, por tanto, su DRX se comparó con difractogramas publicados anteriormente, encontrándose total concordancia con las gráficas obtenidas por Hidayah y col. en 2017 [68] (**Fig. 23**). En el OG la señal correspondiente al plano (002) también es intensa pero aparece desplazada hacia la izquierda (10.7°), o sea, hacia menores valores de 2θ comparada con el grafito, por tanto la distancia d calculada en estas condiciones será mayor que la del grafito, ya que d es inversamente proporcional al $\sin\theta$ según la Ley de Bragg.

El OG tiene una distancia entre capas de 0.8264 nm. Este incremento en la distancia entre capas de carbono es el resultado de la intercalación de los grupos funcionales oxigenados entre las nanocapas del OG durante el proceso de oxidación del grafito. Estos grupos oxigenados pueden ser grupos hidroxilos (OH), grupos carboxilos (COOH), grupos epoxi y/o alcoxi (COC) y grupos carbonilos (C=O) entre otros. La confirmación de la presencia de estos grupos en el plano basal del carbono será realizada con las mediciones de FTIR.

Por su parte el OGr tampoco tiene una ficha cristalográfica que permita dilucidar su correcta formación o no, pero comparando con el difractograma reportado por Hidayah igualmente se observa la adecuada correspondencia de las señales entre uno y otro. En el OGr la señal del plano (002) ahora se vuelve a desplazar hacia la derecha, hacia mayores valores de 2θ y aparece en 24.5° , lo que indica una disminución en la distancia entre láminas del OGr respecto al OG. La distancia calculada para el OGr fue de 0.3631 nm. Si se comparan los valores de 2θ y d en OGr y en grafito (**Tabla 1**) se puede concluir que el OGr se acerca a los valores del grafito pero sin llegar. Este dato es muy importante ya que permite afirmar que la reacción de reducción del OG fue exitosa y que los grupos funcionales oxigenados fueron removidos considerablemente, concluyendo que tuvo lugar la formación del OGr. Por otro lado, si se observa la señal de difracción del plano (002) del OGr se puede ver un ensanchamiento considerable de esa señal y esto se debe a que las capas de carbono de este material están orientadas al azar y reacomodadas luego de la fuerte exfoliación por ultrasonificación a que es sometido el material. Otra señal menos intensa aparece en 43.2° atribuida a la banda turbostática de materiales de carbono desordenados.

Tabla 2. Valores de $\text{sen}\theta$ y d para Grafito, OG, OGr obtenidos en este trabajo y valores obtenidos por Hidayah y col.

	Este trabajo			Hidayah y col. ^[68]		
	Grafito	OG	OGr	Grafito	OG	OGr
Senθ (°)	26.36	10.7	24.5	26.62	9.03	24.10
d (nm)	0.3457	0.8264	0.3631	0.3346	0.9794	0.3689

La **Fig. 24** corresponde al patrón de difracción del material de interés final en este proyecto que es el BFO/ZnO-OGr. Se agrega el difractograma del BFO/ZnO a modo de comparación para ver la influencia de la adición del OGr en la estructura del material. Como puede verse en ambos gráficos aparecen las mismas señales en los mismos valores de 2θ . En el compuesto de BFO/ZnO-OGr no se observa la señal típica de OGr en el entorno de los 24° , esto puede atribuirse a que el OGr es un material de poca cristalinidad con una señal de difracción muy ancha y además, para construir la nano heteroestructura final solo se usó un 10% en peso de OGr, entonces su señal se ve radicalmente disminuida por la alta cristalinidad del BFO/ZnO. Sin embargo existen dos elementos que garantizan la presencia del OGr en el BFO/ZnO y que afectan su cristalinidad. Estos elementos son la disminución notable de la intensidad de las señales de difracción en BFO/ZnO-OGr y un ligero ensanchamiento de estas.

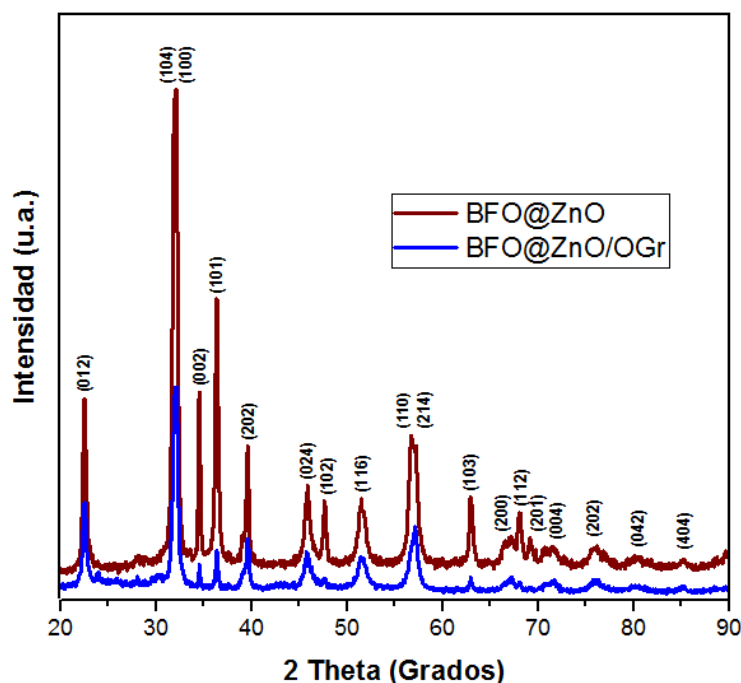


Figura 24. Difracción de rayos X para BFO@ZnO y para el material final BFO@ZnO-OGGr

5.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

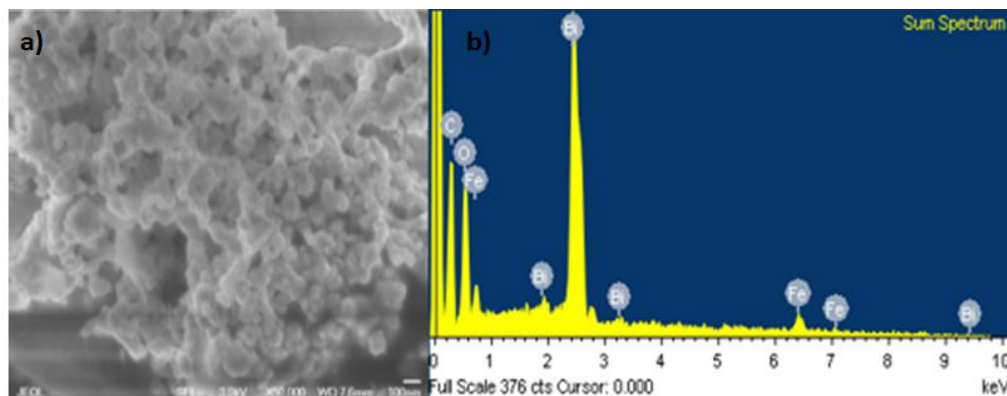


Figura 25. SEM de nanopartículas de BFO a), EDS de BFO b).

En la **Fig. 25 a)** se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de BFO, la morfología obtenida fue en forma de aglomerados de partículas esféricas irregulares. Se obtuvo un tamaño promedio de 80 ± 10 nm, estos tamaños varían de acuerdo con el tipo de síntesis que se utiliza para el BFO, autores como Mohammad y col. [71] reportan tamaños obtenidos de 50 ± 10 nm, mientras que Beerelli y col. [72] reporta tamaños de hasta 1 μ c. En la **Fig 25 b)** se muestra el espectro obtenido donde la relación de Bi:Fe:O es cercana a 1:1:3 con porcentajes atómicos de 9.8:8.1:33.2 respectivamente. Esto se apoya con el mapeo de la **Fig. 26** donde se observa una distribución homogénea del Bi y Fe incrementando la intensidad del O₂, el carbón presente se debe al material empleado en el análisis de microscopía.

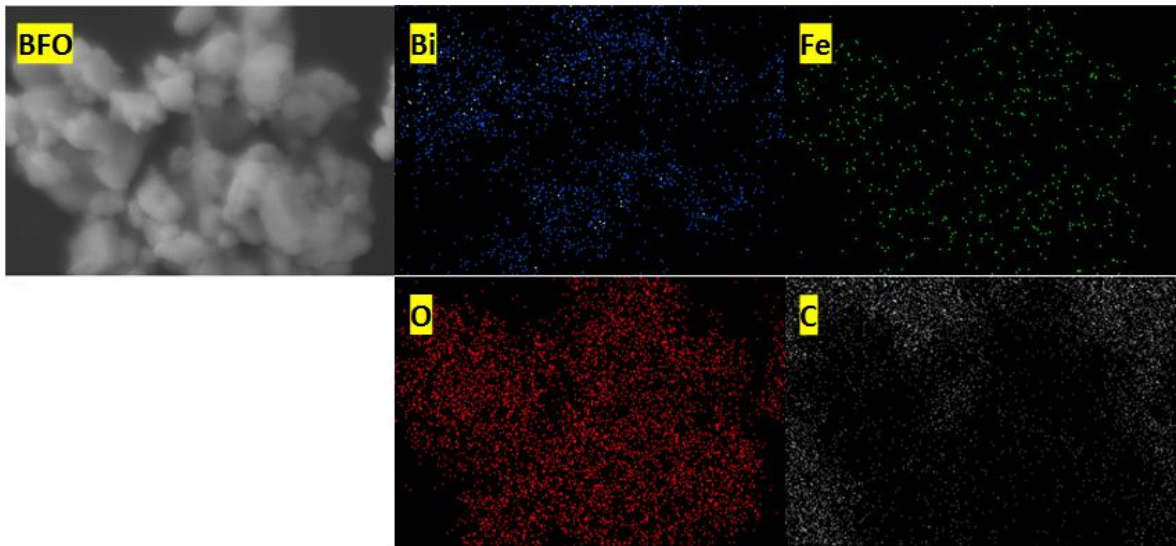


Figura 26. Mapeo elemental de BFO

Una vez obtenido el BiFeO_3 se procedió a recubrirlo con el ZnO. Estos resultados se indican en la **Fig. 27** donde se muestra que se logró recubrir el BFO con el ZnO obteniéndose aglomerados de partículas irregulares con un tamaño mayor al BFO puro, donde el tamaño promedio de partícula fue de 90 ± 10 nm, en el espectro obtenido se observa el Zn y Bi, lo que indica que se encuentran presentes en el compuesto formado, con porcentajes atómicos de Fe:Bi:Zn:O de 5.9:6.4:24:64 respectivamente lo que indica que las relaciones de cada compuesto se mantienen logrando obtener el material recubierto.

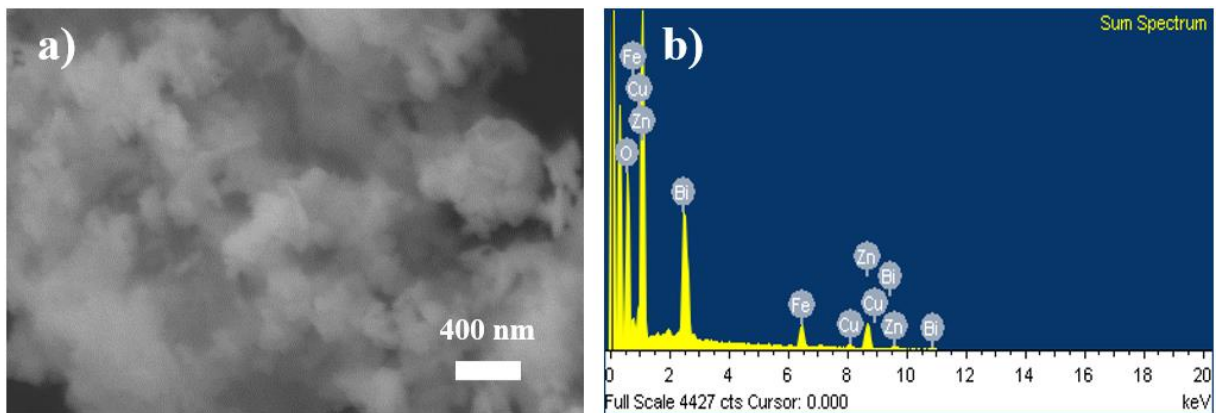


Figura 27. SEM a) compuesto BFO@ZnO, b) composición elemental BFO@ZnO.

En la **Fig. 28** se muestra el mapeo realizado al BFO recubierto con ZnO donde se ve la relación similar del Fe: Bi y una mayor presencia de zinc debido a que es el que recubre el material. Estos resultados coinciden en tamaño y morfología cercanos a los reportados por Sahni y col. [26] donde se obtuvieron partículas entre 50 y 90 nm de BiFeO_3 las cuales fueron recubiertas con ZnO.

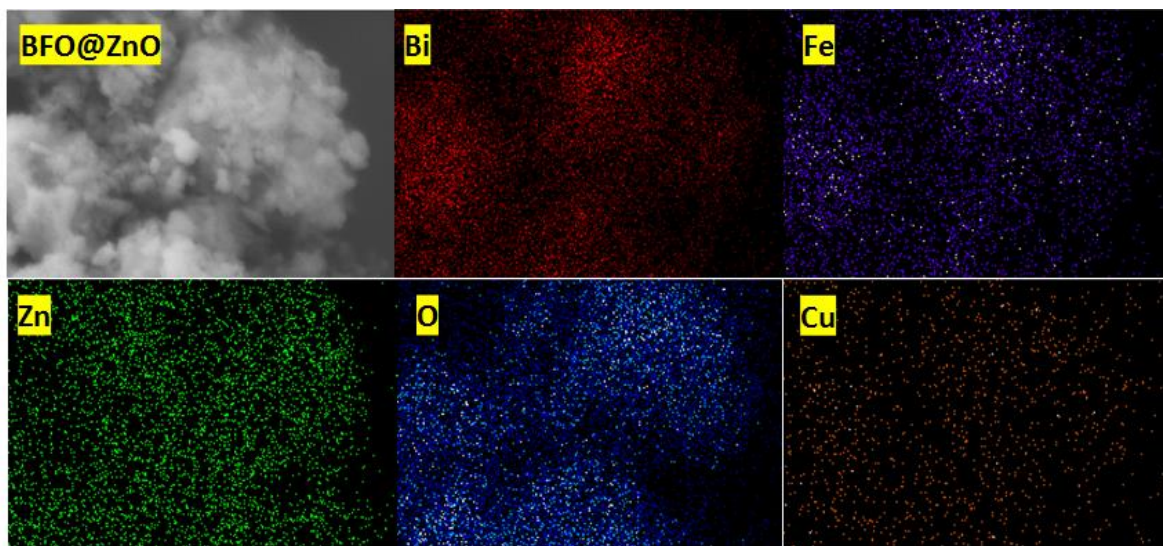


Figura 28. Mapeo elemental BFO@ZnO

En la **Fig. 29 a)**, puede apreciarse la morfología laminar y estructura 2D típica del OGr. Las hojas de OGr se apilan entre ellas para formar estructuras más grandes parecidas a escamas, estas escamas, a su vez, se encuentran orientadas al azar y algunas están dobladas en los bordes, hecho que puede deberse al proceso de exfoliación donde las hojas del OGr se reordenan y deforman. Para la caracterización morfológica del compuesto de BFO/ZnO/OGr, se muestra la **Fig. 29 b)**, aquí se observan las nanopartículas de BiFeO₃ recubiertas de ZnO y distribuidas de manera irregular sobre las superficie del OGr.

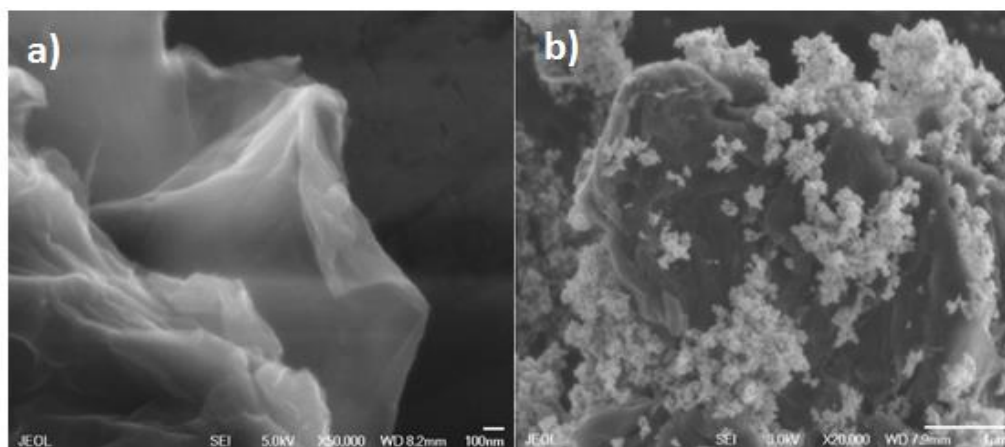


Figura 29. SEM a) OGr, b) BFO@ZnO-OGr

La presencia de los elementos del compuesto se demuestra en la **Fig. 30**, donde se muestra la distribución de BFO/ZnO sobre las capas de OGr presentes, por lo tanto se logró obtener un compuesto con estas 3 fases reafirmando los resultados obtenidos en DRX. Autores como Mojtaba han logrado obtener materiales de este tipo de hojas de grafeno con partículas de BiFeO₃ para fines fotocatalíticos en el rango de luz visible empleando un compuesto de SnS₂ (1.5)-BiFeO₃/OGr, este es el objetivo que se busca en este trabajo agregando el ZnO.

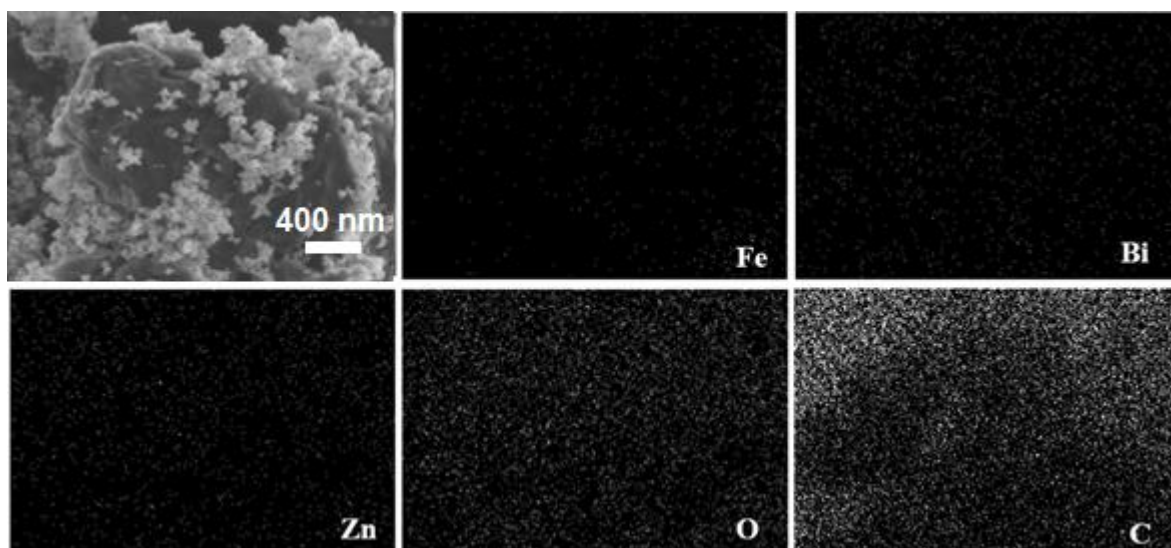


Figura 30. Mapeo elemental de BFO@ZnO-OG

5.3. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR es una herramienta poderosa en la determinación de materiales, ya que a través de ella se pueden conocer los grupos funcionales presentes en una muestra a partir de la vibración de sus enlaces cuando es irradiada con luz infrarroja. También permite discernir si una muestra se encuentra en estado de pureza o no. Es una técnica que se complementa muy bien con DRX y Raman. Es sencilla, rápida, no destructiva y brinda mucha información.

En el caso de óxidos metálicos, la banda distintiva que identifica inequívocamente a estos materiales es la banda correspondiente a la vibración de los enlaces metal-oxígeno. En la **Fig. 31** aparecen los espectros de FTIR para el ZnO, el BFO y el BFO/ZnO. Claramente se aprecia, que los tres compuestos presentan una fuerte banda que aparece alrededor de los $540\text{--}550\text{ cm}^{-1}$. Es una señal muy intensa que comienza ancha arriba y termina en un pico agudo. Esta es la banda asociada a la vibración de los enlaces metal-oxígeno y es la más prominente que aparece en todas las muestras, evidenciando así la formación de las estructuras deseadas y corroborando lo obtenido en las mediciones previas de DRX.

En el ZnO, esta señal aparece en los 540 cm^{-1} y se corresponde con los modos de vibración de estiramiento de Zn-O en las coordinaciones octaédricas en la estructura cristalina de la fase wurtzita [73]. Además, en 680 cm^{-1} aparece una banda menos intensa que también se atribuye a los modos de estiramiento óptico transversal de los enlaces Zn-O [74], lo que evidencia la formación del material deseado.

En el caso de la ferrita de bismuto, se observa esta banda en 550 cm^{-1} consistente con las vibraciones de flexión y estiramiento de Fe-O, siendo características de los grupos octaédricos FeO_6 en los compuestos de perovskita [75]. También, la formación de la estructura perovskita puede ser confirmada por la

presencia de una banda de absorción observada a 814 cm^{-1} que indica el estiramiento simétrico de los enlaces Bi-O/Fe-O en BiFeO_3 .

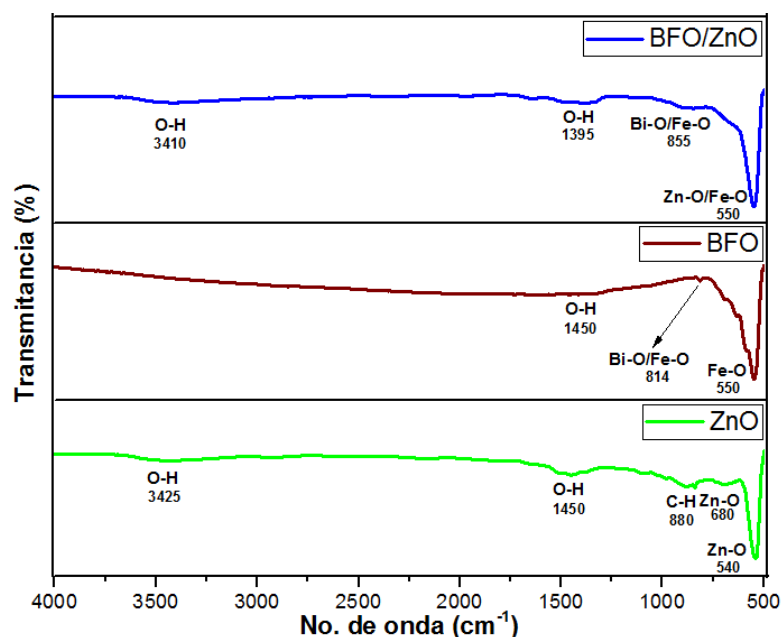


Figura 31. Espectros FTIR de ZnO, BFO y BFO/ZnO

Como era de esperarse, en la heteroestructura formada a base de BFO y ZnO también aparece la banda metal-oxígeno en 550 cm^{-1} , misma que se debe a las contribuciones de las vibraciones de Zn-O y Fe-O. También aparece en 885 cm^{-1} la señal atribuida a la vibración de los enlaces Bi-O/Fe-O, de esta forma se complementa la información obtenida por DRX y se puede afirmar que tanto la fase wurtzita como la fase perovskita están presentes en el material formado.

Además de las señales antes analizadas también aparecen otras mucho menos intensas. Tal es el caso de la vibración de flexión de los grupos H-O-H del agua en los materiales obtenidos. Estos restos de humedad aparecen en los tres materiales sobre los 1400 y 1450 cm^{-1} .

En el ZnO y BFO a valores de frecuencia de 3425 y 3410 cm^{-1} respectivamente, también aparecen las vibraciones de flexión de los enlaces O-H que pueden ser atribuidos a restos orgánicos del etilenglicol utilizado durante las síntesis. El etilenglicol es un líquido viscoso utilizado como surfactante para mejorar el tamaño de partícula y evitar la aglomeración durante la síntesis de materiales, ya que son sustancias que influyen, por medio de la tensión superficial, en la superficie de contacto entre dos fases. El principal inconveniente que tiene es que resulta difícil de eliminar completamente de las muestras obtenidas [76].

Cuando se analizan los espectros de FTIR del OG (línea verde) y del OGr (línea azul) de la **Fig. 32**, lo primero que se puede decir es que los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo con la literatura. Se observan dos espectros muy similares donde aparecen básicamente las mismas señales sobre los mismos valores de número de onda. La mayor diferencia entre estos dos espectros radica

en la intensidad que presentan las señales tanto en uno como en el otro y es que básicamente OG y OGr son el mismo material, salvo que el primero contiene mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados entre sus capas que el segundo [66].

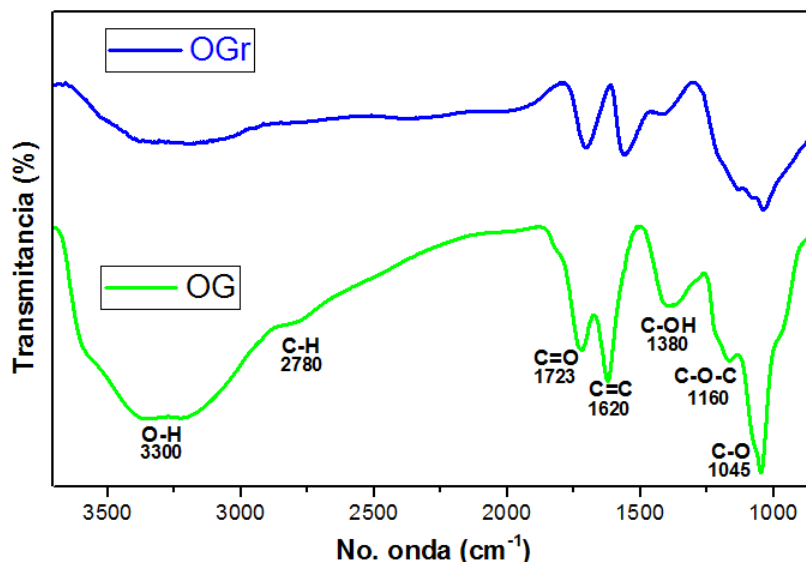


Figura 32. Espectros FTIR de OG y OGr

Como puede verse, la intensidad de las bandas que aparecen en el OGr son mucho menores que la intensidad de las bandas que aparecen en el OG, esto se debe a la correcta reducción química a la que fue sometido el OG para formar OGr [27]. Dicha reducción química, que en este proyecto se llevó a cabo con ácido ascórbico y no con hidracina, tiene como objetivo eliminar la presencia de los grupos funcionales oxigenados que se encuentran ubicados entre las nanohojas del OG. Estos grupos funcionales son incorporados durante el proceso de oxidación del grafito para aumentar la distancia entre las capas de carbono y así poder separarlas mejor durante el proceso de exfoliación para obtener OG [77]. Posteriormente, estos grupos funcionales deben ser removidos. Luego de la remoción o la reducción se puede constatar que todavía permanecen grupos funcionales presentes en la estructura del OGr, y es que es muy difícil eliminarlos completamente, pero sí puede afirmarse que la reducción fue exitosa y que se eliminaron considerablemente respecto al OG.

Las bandas en 3300, 2780, 1723, 1620, 1380, 1160 y 1045 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces O-H de las moléculas de agua presentes entre las láminas, C-H, C=O de los grupos carbonilos, C=C (vibraciones de la parte aromática), C-O₂H vibración de los grupos carboxilos, C-O-C (grupos epoxi) y C-O de los grupos alcoxi [24].

Por último, en la **Fig. 33** aparece el espectro de IR del material final obtenido, donde se pueden ver las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces presentes en el OGr así como la banda característica de los enlaces metal-O, estas señales fueron analizadas anteriormente y como era de esperarse debían de estar

presente en el BFO/ZnO-OGr, confirmando la exitosa construcción de este compuesto nano y heteroestructurado.

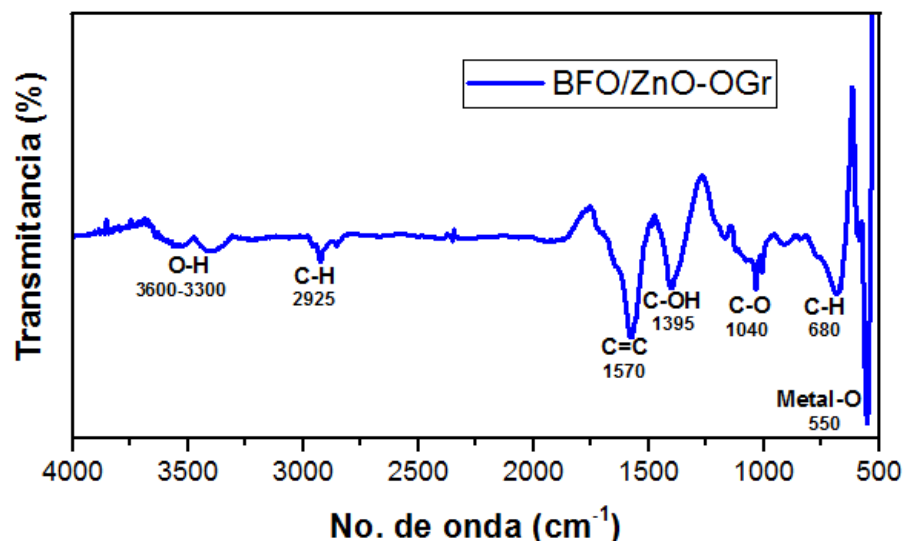


Figura 33. Espectro FTIR de BFO@ZnO-OGr

5.4. Análisis de las propiedades ópticas de las muestras obtenidas

5.4.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción UV-vis de las muestras obtenidas se muestran en la Fig. 34. Puede verse que el espectro de absorción obtenido experimentalmente para el ZnO es un espectro típico de este material. La forma de la curva con una señal intensa y aguda que aparece en la región del UV a 374 nm [61] y que luego desciende abruptamente evidenciando que este material prácticamente no absorbe en el visible. Esta señal típica de ZnO puede asignarse a la absorción intrínseca de la banda prohibida de ZnO debido a las transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción ($O\ 2p \rightarrow Zn\ 3d$). [62]. Asimismo el valor de E_g calculado a partir del espectro mediante la **Ec. 5** coincide con lo reportado en la literatura (3.32 eV) [78].

Por su parte, la ferrita de bismuto tiene mayores niveles de absorción que el ZnO, así como un mayor aprovechamiento de la luz, ya que presenta una banda ancha que aparece en el visible, con un máximo de absorción en 455 nm y que se extiende por encima de los 500 nm. La banda prohibida de $BiFeO_3$ calculada en 2.73 eV está determinada por la separación de la parte superior de la banda de valencia mixta de $O\ 2p-Fe\ 3d$ y la parte inferior de la banda de conducción de $Fe\ 3d$ [79]. Este valor de E_g concuerda con valores previos reportados por otros autores [32].

El compuesto BFO/ZnO muestra un nivel de absorción bastante estable y continuo en todo el espectro, desde los 200 hasta los 800 nm, teniendo su máximo valor alrededor de los 525 nm, demostrando su activación en la región del visible y mayor aprovechamiento de luz que el ZnO que solo absorbe en el espectro UV. La intensidad de absorción de BFO/ZnO es menor que la del BFO. Sin embargo su

banda de absorción se desplaza hacia la derecha, o sea, hacia el rojo por lo que va a tener una E_g de menor valor que la ferrita. Para una $\lambda_{\text{máx}}$ de BFO/ZnO de 525 nm se obtiene una banda prohibida de 2.36 eV.

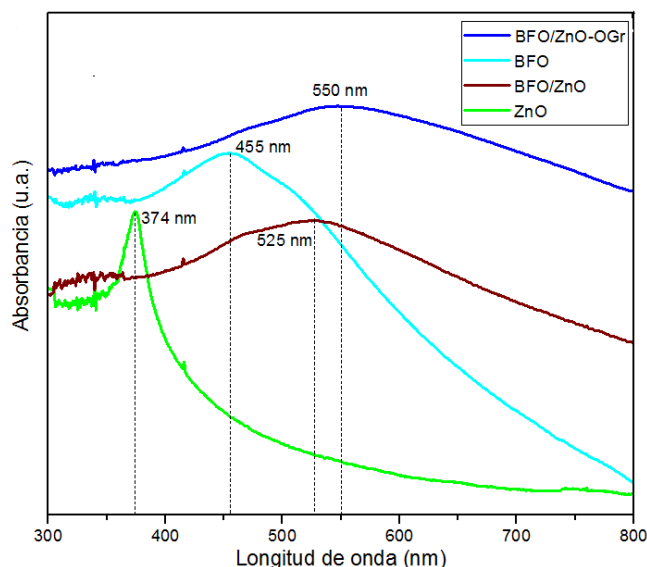


Figura 34. Espectros de absorción UV-vis de ZnO, BFO, BFO/ZnO y BFO/ZnO-OG.

Por último, para estudiar la influencia que ejerce la adición del OGr en la modulación de las propiedades ópticas del material de interés se hicieron mediciones de UV-vis a una muestra de BFO/ZnO-OG. Como puede observarse en el espectro azul oscuro de la **Fig. 34** se obtiene un material con excelente comportamiento de absorción de luz. La presencia del OGr en la estructura del material provoca un aumento en la intensidad de absorción, sobre todo en la parte visible, ya que se observa un desplazamiento de la banda hacia el rojo, como se sabe a mayores valores de longitud de onda, disminuye la energía de la banda prohibida. El valor de E_g para este material es de 2.25 eV, el cual es menor que el 2.36 eV obtenido para el BFO/ZnO y que el 2.73 eV obtenido para BFO puro. La adición del OGr contribuye a obtener un material con propiedades ópticas mejoradas, lo cual es indicativo de que el material sería un fotocatalizador con mayor aprovechamiento de la luz y mejor eficiencia.

5.4.2. Fotoluminiscencia (PL)

Como ya se ha dicho anteriormente la técnica de fotoluminiscencia sirve para analizar y comparar de forma cualitativa, cómo es el proceso de recombinación entre diferentes muestras, ya que cuando los electrones fotogenerados regresan a la banda de valencia (se recombinan con los huecos) emiten radiación en forma de luz con determinada intensidad, misma que es recogida y procesada por el espectrómetro que arroja un espectro de emisión.

La fotoluminiscencia está estrechamente relacionada con la recombinación de los pares electrón/hueco. Se puede concluir que cuanto más débil es la intensidad de emisión, más eficiente es la separación de excitones, más efectiva es la transferencia de electrones fotogenerados y más lentamente se recombinan con los

huecos. Asimismo, la recombinación está estrechamente relacionada con el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores, a menor recombinación se obtiene una mayor eficiencia de degradación de contaminantes.

Los espectros de emisión de PL para las diferentes muestras obtenidas se hicieron con una longitud de onda de excitación de 525 nm. Para seleccionar la longitud de onda de excitación se tuvieron en cuenta varios factores. Se parte de que el material base es el BiFeO_3 y de acuerdo con los datos experimentales obtenidos del UV-vis de la ferrita (**Fig.35**), la mayor λ de absorción de este material se encontró en 525 nm. Por otra parte, antes de realizar las mediciones de fotoluminiscencia se le hizo un pre-scan o barrido (desde 200 hasta 800 nm) al BFO para determinar su λ de excitación, encontrándose que esta tenía un valor de 528.3 nm, valor que se aproxima con la λ_{Max} de absorción hallada en UV-vis. Además, en la literatura algunos autores reportan valores parecidos, tal es el caso de Mukherjee y col. [25] que realizaron sus experimentos de PL irradiando sus muestras con λ_{Exc} de 514 nm.

Como se presenta en la **Fig.35**, la forma y posición de todos los espectros de PL son similares con una banda ancha que presenta dos señales, una en 615 nm y otra en 635 nm. La forma del espectro de la ferrita tiene un alto nivel de coincidencia con lo que se encuentra reportado en la literatura. Mukherjee y col. [25] reportan un espectro de absorción de BFO (recuadro insertado en la **Fig.35**) muy similar al obtenido experimentalmente en este proyecto.

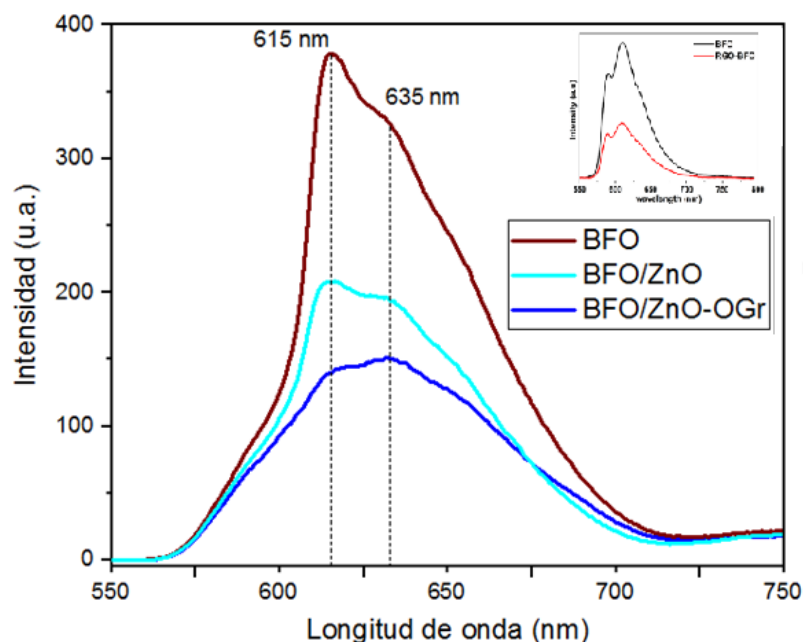


Figura 35. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de BFO, BFO/ZnO, BFO/ZnO-OGGr.

Puede notarse que la integración de la ferrita con el ZnO y con el OGr no provoca la adición de nuevas señales ni el corrimiento de la banda a longitudes de onda diferente pero sí influye considerablemente en la disminución de la intensidad

de las señales. En comparación con el BFO puro, la presencia de ZnO y OGr condujo a una disminución significativa en la intensidad de PL.

El espectro de PL de la ferrita pura muestra una fuerte señal de emisión lo que sugiere una rápida recombinación, hecho que concuerda con lo reportado en la literatura y todo lo que se ha expuesto anteriormente respecto a la baja eficiencia de degradación de la ferrita debido a su rápida tasa de recombinación. En cambio, se puede observar que la intensidad de emisión de BFO/ZnO disminuye respecto al espectro del BFO puro debido a que los electrones excitados pueden transferirse fácilmente desde la banda de conducción de BFO a la banda de conducción vecina de ZnO; simultáneamente, los agujeros en la banda de valencia de ZnO pueden moverse a la banda de valencia de BFO. Esto se explica debido a que las bandas energéticas de cada material se encuentran cercanas entre sí y se superponen (Ver **Fig. 36**). Por lo tanto, la recombinación de electrones y huecos puede restringirse y la actividad fotocatalítica correspondiente se potencia en consecuencia.

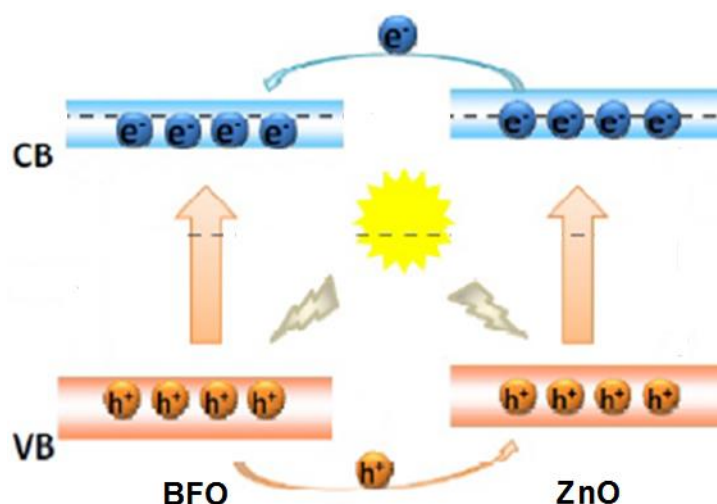


Figura 36. Mecanismo de creación de los excitones en nanopartículas de BFO/ZnO.

Por otro lado, la intensidad de la banda de emisión del BFO/ZnO-OGr es la más baja de todas debido a la transferencia interfacial de electrones fotogenerados de las nanopartículas de BFO/ZnO a las nano hojas de OGr, actuando este último como un receptor o trampa de electrones, promoviendo la generación de pares electrón-hueco y aumentando el tiempo de vida útil de los mismos (Ver **Fig 37**).

Todo lo anterior demuestra la efectividad de las alternativas propuestas para reducir y mejorar la tasa de recombinación de electrones y huecos en la ferrita. El compuesto de BFO/ZnO-OGr presenta una mejoría considerable en las propiedades ópticas y por ende debe presentar mayor Eficiencia de Degradación Fotocatalítica (EDF).

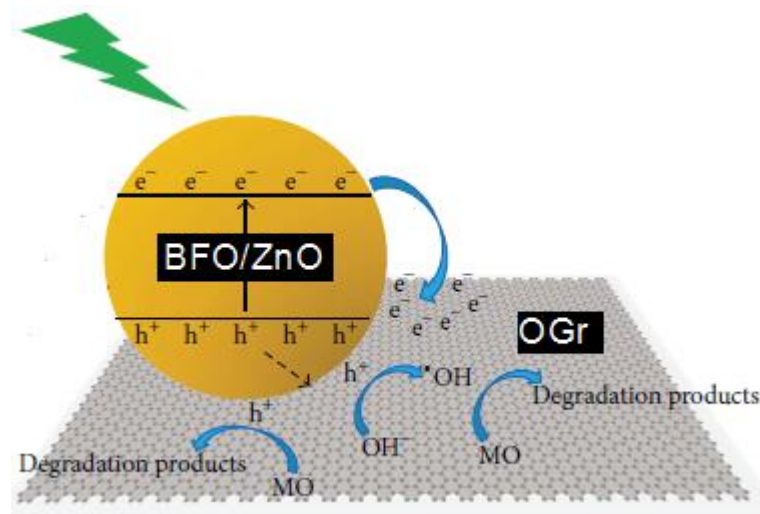


Figura 37. Mecanismo de creación de los excitones en nanopartículas de BFO/ZnO injertado en OGr.

5.5. Análisis Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy poderosa en la identificación y caracterización de todos los miembros del carbono, que se caracteriza por ser rápida, no destructiva, contar con alta resolución y suministrar gran cantidad de información estructural y electrónica [81].

En la **Fig. 38** se muestra el espectro Raman del OGr donde se pueden observar dos señales fundamentales y bien definidas que se deben a la presencia de las bandas D y G. Estas bandas representan las características distintivas encontradas para las nanoestructuras de carbono.

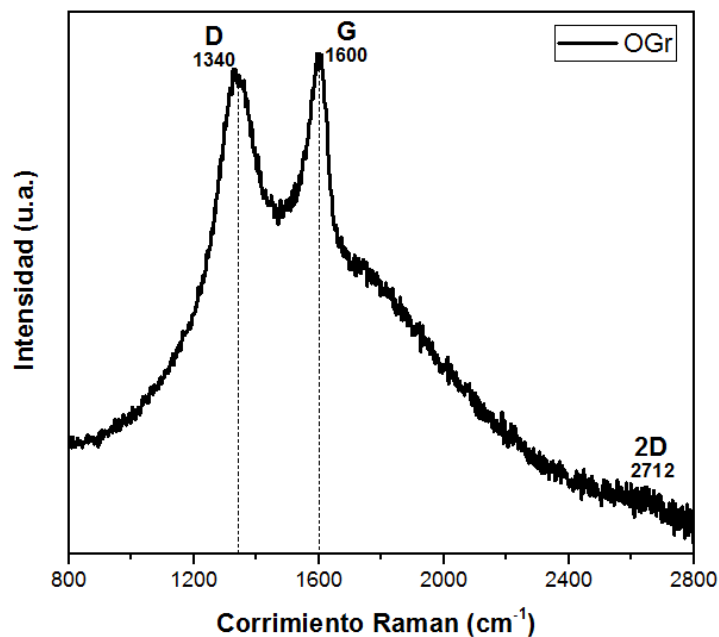


Figura 38. Espectro Raman para OGr.

La banda D que aparece en 1340 cm^{-1} , se origina en un fonón con simetría A_{1g} , que está relacionado con defectos y trastornos locales en la estructura cristalina de las hojas de OGr y también es indicativa del grado de oxidación o presencia de Carbonos con hibridación sp^3 unidos a grupos funcionales oxigenados que favorecen el desorden y el pliegue de las monocapas [68].

La banda G ubicada en 1600 cm^{-1} , es una banda longitudinal óptica relacionada con el orden grafítico y con los modos vibracionales de los pares de átomos de Carbonos unidos mediante enlaces sp^2 a lo largo de la dirección del enlace. Ha sido atribuida a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} . El origen fenomenológico de esta banda se puede explicar mediante un proceso de dispersión de primer orden [69].

También en la región espectral, en 2712 cm^{-1} , aparece una tercera señal de menos intensidad, que es la banda 2D. Esta señal corresponde a fenómenos de doble resonancia y es el sobretono de la banda D debida a los fonones en las zonas límite. Los fonones de dicha zona no satisfacen las reglas de selección fundamental Raman [77]. De esta manera el número de picos Lorentzianos usados para ajustar la banda 2D del OGr, indicaron que la microestructura está conformada por más de 5 láminas.

Los valores de corrimiento Raman a los que aparecen las señales antes descritas concuerdan con datos reportados previamente (véase **Tabla 2**).

Tabla 3. Comparación entre las bandas y modos fundamentales del OGr obtenidas en este trabajo respecto a algunas publicaciones.

Bandas	OGr este trabajo	OGr reportes previos
D (cm^{-1})	1340	1350 ^[82] , 1355 ^[83] , 1353 ^[68]
G (cm^{-1})	1600	1595 ^[82] , 1602 ^[83] , 1582 ^[81] , 1585 ^[68]
2D (cm^{-1})	2712	2710 ^[82] , 2680 ^[81] , 2716 ^[68]
I_D/I_G OGr	0.86	0.83 ^[82] , 0.88 ^[77]
I_D/I_G OG	-----	1 ^[82] , 1.08 ^[77]

Nota: Los números entre corchetes son la referencia bibliográfica de donde se tomaron los datos.

Por otra parte se observa que las intensidades de las bandas D y G son muy similares, siendo la banda D ligeramente menor. La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) se ha utilizado ampliamente para indicar la restauración de los dominios grafíticos. Una pequeña disminución de la relación I_D/I_G del OGr con respecto a la relación I_D/I_G del OG puede indicar el grado de "grafitización" o la eliminación de defectos y la conversión de carbonos sp^3 en sp^2 por reducción química de los grupos funcionales oxigenados presentes en el material. El valor calculado de I_D/I_G para OGr fue de 0.86, valor comparable con reportes anteriores (ver **Tabla 2**). En este trabajo no se hicieron mediciones Raman para el OG por tanto no es posible calcular la relación I_D/I_G para este material para poder comparar.

CONCLUSIONES

1. Se obtuvo la heteroestructura núcleo-coraza de BFO@ZnO deseada según lo evidencian las micrografías SEM donde se observó que el ZnO se encuentra recubriendo el BFO.
2. El compuesto BiFeO₃@ZnO/OGr se sintetizó exitosamente de acuerdo a los análisis de Rayos X y FTIR realizados.
3. En la morfología de este material se apreció cómo las nanopartículas de BFO@ZnO se encuentran decorando la superficie de las capas del OGr.
4. El BiFeO₃@ZnO/OGr presentó propiedades ópticas mejoradas respecto al BFO prístino con una $E_g = 2.25$ eV contra 2.73 eV y mayor aprovechamiento de la luz.
5. La menor recombinación de excitones en el BiFeO₃@ZnO/OGr da la pauta de que este material debe presentar mayor rendimiento de degradación de contaminantes que el BFO puro y por tanto ser mejor fotocatalizador.

REFERENCIAS

- [1] K. Mirle *et al.*, "Detection and attribution of climate change: From global to regional," *Clim. Chang. 2013 Phys. Sci. Basis Work. Gr. I Contrib. to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, vol. 9781107057, pp. 867–952, 2017, doi: 10.1017/CBO9781107415324.022.
- [2] M. Terán, "Estudio de la aplicacion de procesos de oxidacion avanzada a aguas contaminadas - TFG," *Repos. Unitécnica Cataluña*, p. 100, 2016.
- [3] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, "Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 16, pp. 6380–6388, 2016, doi: 10.1039/c2ra20340e.
- [4] J. M. Poyatos, M. M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, and F. Osorio, "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 205, no. 1–4, pp. 187–204, 2019, doi: 10.1007/s11270-009-0065-1.
- [5] F. Developments and W. Targeted, "Future Developments Without Targeted Policies," *Glob. Environ. Outlook – GEO-6 Heal. Planet, Heal. People*, pp. 484–509, 2019, doi: 10.1017/9781108627146.027.
- [6] E. Gakidou *et al.*, "Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990-2016: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016," *Lancet*, vol. 390, no. 10100, pp. 1345–1422, 2017, doi: 10.1016/S0140-6736(17)32366-8.
- [7] L. Fernando, G. Giraldo, E. Alejandro, M. Franco, J. Julián, and S. Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2018.
- [8] N. Mota, M. B. Poceiro, J. Arenales, and R. M. Navarro, "Fotólisis De Agua Con Luz Solar," pp. 84–85.
- [9] T. Ag *et al.*, "ARTÍCULO ORIGINAL EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS MULTICAPAS PHOTOCALYTIC EFFICIENCY OF TiO₂ Ag / TiO₂ MULTILAYER FILMS GROWN BY SOL-GEL TECHNIQUE," vol. 8, pp. 29–34, 2020.
- [10] J. Rodriguez, R. J. Candal, W. Estrada, and M. A. Blesa, "El fotocatalizador :

síntesis, propiedades y limitaciones,” *Tecnol. solares para la desinfección y descontaminación del agua*, pp. 129–145, 2015.

- [11] M. B. Fernández, P. Rodríguez, and M. Cantarell, “Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía,” 2018.
- [12] R. J. Candal and S. A. Bilmes, “4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica.”
- [13] J. F. Dai, T. Xian, L. J. Di, and H. Yang, “Preparation of BiFeO₃ -graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activities,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2018, doi: 10.1155/2013/642897.
- [14] T. Wang *et al.*, “Heterogeneous photo-Fenton degradation of rhodamine B dye via a high visible-light responsive Bi₂WO₆ and BiFeO₃ heterojunction composites,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 16452–16462, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02021-5.
- [15] A. Malathi, P. Arunachalam, V. S. Kirankumar, J. Madhavan, and A. M. Al-Mayouf, “An efficient visible light driven bismuth ferrite incorporated bismuth oxyiodide (BiFeO₃/BiOI) composite photocatalytic material for degradation of pollutants,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 84, no. July, pp. 227–235, 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2018.06.067.
- [16] Z. Li, B. Wanjala, G. Cernigliaro, D. Nawrocki, and Z. Gu, “Synthesis of Zn₂SiO₄@ZnO core-shell nanoparticles and the effect of shell thickness on band-gap transition,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. November 2018, p. 122144, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122144.
- [17] Y. H. Si *et al.*, “Enhanced visible light driven photocatalytic behavior of BiFeO₃/reduced graphene oxide composites,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, pp. 1–12, 2018, doi: 10.3390/nano8070526.
- [18] M. Ahmadi, M. S. Seyed Dorraji, M. H. Rasoulifard, and A. R. Amani-Ghadim, “The effective role of reduced-graphene oxide in visible light photocatalytic activity of wide band gap SrTiO₃ semiconductor,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 228, no. March, p. 115771, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115771.
- [19] C. Chen, P. Liu, and C. Lu, “Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method,” *Chem. Eng. J.*, vol. 144, no. 3, pp. 509–513, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2008.07.047.
- [20] K. Varaprasad, K. Ramam, G. S. Mohan Reddy, and R. Sadiku, “Development and characterization of nano-multifunctional materials for advanced applications,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 104, pp. 60363–60370, 2020, doi: 10.1039/c4ra09980j.
- [21] L. Loh, J. Briscoe, and S. Dunn, “Chemical protection of ZnO nanorods at ultralow pH to form a hierarchical BiFeO₃/ZnO core-shell structure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 152–157, 2015, doi:

10.1021/am505019p.

- [22] Y. L. Liu and J. M. Wu, "Synergistically catalytic activities of BiFeO₃/TiO₂ core-shell nanocomposites for degradation of organic dye molecule through piezophototronic effect," *Nano Energy*, vol. 56, no. October 2018, pp. 74–81, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.028.
- [23] O. P. Bajpai, S. Mandal, R. Ananthakrishnan, P. Mandal, D. Khastgir, and S. Chattopadhyay, "Structural features, magnetic properties and photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles grafted on graphene nanosheets," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 13, pp. 10712–10723, 2018, doi: 10.1039/c8nj02030b.
- [24] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. Van Tran, and R.-S. Juang, "Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 232, no. July 2019, p. 115962, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115962.
- [25] A. Mukherjee, S. Chakrabarty, N. Kumari, W. N. Su, and S. Basu, "Visible-Light-Mediated Electrocatalytic Activity in Reduced Graphene Oxide-Supported Bismuth Ferrite," *ACS Omega*, vol. 3, no. 6, pp. 5946–5957, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00708.
- [26] M. Sahni, D. Kumar, S. Chauhan, M. Singh, and N. Kumar, "Study of structural, optical and photocatalytic activity of Sm and Ni doped BiFeO₃ (BFO) and BFO@ZnO nanostructure," *Mater. Today Proc.*, vol. 28, no. xxxx, pp. 56–60, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.214.
- [27] C. Rodwihok, D. Wongratanaphisan, Y. L. T. Ngo, M. Khandelwal, S. H. Hur, and J. S. Chung, "Effect of GO additive in ZnO/rGO nanocomposites with enhanced photosensitivity and photocatalytic activity," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/nano9101441.
- [28] N. Kumar, A. K. Srivastava, H. S. Patel, B. K. Gupta, and G. Das Varma, "Facile synthesis of ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ Gas sensing applications," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 11, pp. 1912–1923, 2015, doi: 10.1002/ejic.201403172.
- [29] S. Rabieh, K. Nassimi, and M. Bagheri, "Synthesis of hierarchical ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced adsorption-photocatalytic performance," *Mater. Lett.*, vol. 162, pp. 28–31, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.111.
- [30] G. B. Nair, V. B. Pawade, and S. J. Dhoble, *White light-emitting novel nanophosphors for LED applications*. Elsevier Inc., 2018.
- [31] M. Nawaz *et al.*, *Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers*. Elsevier Ltd., 2018.
- [32] X. Wang, C. Yang, D. Zhou, Z. Wang, and M. Jin, "Chemical co-precipitation synthesis and properties of pure-phase BiFeO₃," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 713,

no. September, pp. 185–188, 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.09.043.

- [33] K. V. and A. D. Thomas Cadenbach^{1,*}, Luis Lascano², Cesar Costa Vera², “Size-tunable fabrication of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced visiblelight photocatalytic activity using a facile co-precipitation method,” *Mater. Res. Express*, vol. in press, pp. 0–31, 2019.
- [34] M. Humayun, Z. Zheng, Q. Fu, and W. Luo, “Photodegradation of 2,4-dichlorophenol and rhodamine B over n-type ZnO/p-type BiFeO₃ heterojunctions: detailed reaction pathway and mechanism,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 17, pp. 17696–17706, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05079-0.
- [35] M. Humayun *et al.*, “Enhanced visible-light activities of porous BiFeO₃ by coupling with nanocrystalline TiO₂ and mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 219–226, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.035.
- [36] M. Wang, J. Jiang, G. Liu, J. Shi, and L. Guo, “Controllable synthesis of double layered tubular CdSe/ZnO arrays and their photoelectrochemical performance for hydrogen production,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138–139, pp. 304–310, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.027.
- [37] R. J. Keenan, “Climate change impacts and adaptation in forest management: a review,” *Ann. For. Sci.*, vol. 72, no. 2, pp. 145–167, 2015, doi: 10.1007/s13595-014-0446-5.
- [38] T. Reemtsma *et al.*, “Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds - Water Contaminants That Slip Through,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 19, pp. 10308–10315, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b03338.
- [39] L. Andrade, J. O’Dwyer, E. O’Neill, and P. Hynds, “Surface water flooding, groundwater contamination, and enteric disease in developed countries: A scoping review of connections and consequences,” *Environ. Pollut.*, vol. 236, pp. 540–549, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.104.
- [40] R. Altenburger *et al.*, “Future water quality monitoring - Adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management,” *Sci. Total Environ.*, vol. 512–513, pp. 540–551, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.057.
- [41] M. N. Morshed, N. Bouazizi, N. Behary, J. Guan, and V. Nierstrasz, “Stabilization of zero valent iron (Fe⁰) on plasma/dendrimer functionalized polyester fabrics for Fenton-like removal of hazardous water pollutants,” *Chem. Eng. J.*, vol. 374, no. December 2018, pp. 658–673, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.05.162.
- [42] M. Sugioka, N. Yoshida, and K. Iida, “On Site Evaluation of a Tubular Microbial Fuel Cell Using an Anion Exchange Membrane for Sewage Water Treatment,” *Front. Energy Res.*, vol. 7, no. September, pp. 1–9, 2019, doi: 10.3389/fenrg.2019.00091.

- [43] L. Mazari, D. Abdessemed, A. Szymczyk, and M. Trari, "Assessment of coagulation-ultrafiltration performance for the treatment of primary wastewater using alum sludge," *Water Environ. J.*, vol. 32, no. 4, pp. 621–629, 2018, doi: 10.1111/wej.12359.
- [44] J. Farkas *et al.*, "Monitoring and modelling of influent patterns, phase distribution and removal of 20 elements in two primary wastewater treatment plants in Norway," *Sci. Total Environ.*, vol. 725, p. 138420, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138420.
- [45] R. Kumar, A. K. Sarmah, and L. P. Padhye, "Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train," *J. Environ. Manage.*, vol. 233, no. December 2018, pp. 649–659, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.12.062.
- [46] R. Kumar, B. Tschärke, J. O'Brien, J. F. Mueller, C. Wilkins, and L. P. Padhye, "Assessment of drugs of abuse in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train," *Sci. Total Environ.*, vol. 658, pp. 947–957, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.167.
- [47] L. Castro-Peña and J. E. Durán-Herrera, "Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada," *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 27, no. 2, p. 40, 2014, doi: 10.18845/tm.v27i2.1807.
- [48] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, and M. A. Rodrigo, "New perspectives for Advanced Oxidation Processes," *J. Environ. Manage.*, vol. 195, pp. 93–99, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [49] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [50] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review," *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
- [51] E. Giamello and G. Pacchioni, "Applied vs fundamental research in heterogeneous photocatalysis: Problems and perspectives. An introduction to 'physical principles of photocatalysis,'" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 32, no. 36, 2020, doi: 10.1088/1361-648X/ab926b.
- [52] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, 2016, doi: 10.1002/sml.201600382.
- [53] X. Meng *et al.*, "Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 32, pp. 6781–6803, 2016, doi: 10.1002/adma.201600305.

- [54] K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, M. Bouhent, and C. Guillard, "Hydrogen peroxide and photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 188, pp. 106–112, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.044.
- [55] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, and J. Yu, "Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 30, pp. 1–31, 2019, doi: 10.1002/adma.201807660.
- [56] S. Li, Y. H. Lin, B. P. Zhang, J. F. Li, and C. W. Nan, "BiFeO₃ / TiO₂ core-shell structured nanocomposites as visible-active photocatalysts and their optical response mechanism," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 5, 2009, doi: 10.1063/1.3091286.
- [57] J. Theerthagiri *et al.*, "A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 39, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab268a.
- [58] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. August 2017, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [59] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, and H. S. Nalwa, "Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 3940–3961, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.062.
- [60] A. T. Le, M. Ahmadipour, and S. Y. Pung, "A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 844, p. 156172, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156172.
- [61] J. Estrada-Urbina, A. Cruz-Alonso, M. Santander-González, A. Méndez-Albores, and A. Vázquez-Durán, "Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the Physiological and Sanitary Quality of a Mexican Landrace of Red Maize," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, pp. 1–12, 2018, doi: 10.3390/nano8040247.
- [62] M. Pudukudy and Z. Yaakob, "Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity," *J. Clust. Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 1187–1201, 2015, doi: 10.1007/s10876-014-0806-1.
- [63] L. Saikia, D. Bhuyan, M. Saikia, B. Malakar, D. K. Dutta, and P. Sengupta, "Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 490, no. October, pp. 42–49, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.053.
- [64] K. Sa *et al.*, "Effect of reduced graphene oxide-carbon nanotubes hybrid nanofillers in mechanical properties of polymer nanocomposites," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 338, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/338/1/012055.

- [65] J. J. Ding, H. X. Chen, D. Q. Feng, and H. W. Fu, "Investigation on photoluminescence emission of (reduced) graphene oxide paper," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 292, no. 1, pp. 0–5, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/292/1/012097.
- [66] Y. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, J. Liu, and Y. Duan, "Facile synthesis of hierarchical nanocomposites of aligned polyaniline nanorods on reduced graphene oxide nanosheets for microwave absorbing materials," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 85, pp. 54031–54038, 2017, doi: 10.1039/c7ra08794b.
- [67] C. H. Nguyen and R. S. Juang, "Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 296–309, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.054.
- [68] N. M. S. Hidayah *et al.*, "Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1892, no. October, 2017, doi: 10.1063/1.5005764.
- [69] D. D. E. Publicación *et al.*, *RESPUESTA MECÁNICA DEL GRAFITO BAJO CONDICIONES EXTREMAS*, no. li. 2011.
- [70] F. Aguirre, "Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.," *Trab. Final master en Mater.*, p. 16, 2015.
- [71] M. Bagherzadeh and R. Kaveh, "A new SnS₂-BiFeO₃/reduced graphene oxide photocatalyst with superior photocatalytic capability under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 359, pp. 11–22, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.03.031.
- [72] B. Rajitha, K. V. Rao, and R. Padma Suvarna, "Synthesis of multiferroic BiFeO₃ microcrystals for photocatalytic activity and stability performance," *Mater. Today Proc.*, vol. 26, no. xxxx, pp. 126–129, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.325.
- [73] A. Samanta, M. N. Goswami, and P. K. Mahapatra, "Fe-doped ZnO nanoparticles as novel photonic and multiferroic semiconductor," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. August 2019, p. 122180, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122180.
- [74] A. Anžlovar, Z. Crnjak Orel, K. Kogej, and M. Žigon, "Polyol-mediated synthesis of zinc oxide nanorods and nanocomposites with poly(methyl methacrylate)," *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. May 2014, 2012, doi: 10.1155/2012/760872.
- [75] P. H. Suresha, Ramani, M. C. Radhakrishna, B. Angadi, and J. T. Devaraj, "Characterisation of BiFeO₃ synthesised by microcontroller based thermogravimetric analyser," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 196–198, 2012.

- [76] A. N. Ardila Arias, E. Arriola, J. Reyes Calle, E. Berrio Mesa, and G. Fuentes Zurita, "Mineralización de etilenglicol por foto-Fenton asistido con ferrioxalato," *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 32, no. 2, pp. 213–226, 2016, doi: 10.20937/RICA.2016.32.02.07.
- [77] R. Roy *et al.*, "Role of oxygen functionality on the band structure evolution and conductance of reduced graphene oxide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 677, no. October, pp. 80–86, 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.03.079.
- [78] A. Khorsand Zak, R. Razali, W. H. Abd Majid, and M. Darroudi, "Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, no. 1, pp. 1399–1403, 2011, doi: 10.2147/ijn.s19693.
- [79] Z. Li, Y. Shen, Y. Guan, Y. Hu, Y. Lin, and C. W. Nan, "Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene-BiFeO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, pp. 1967–1973, 2014, doi: 10.1039/c3ta14269h.
- [80] T. Gao *et al.*, "A review: Preparation of bismuth ferrite nanoparticles and its applications in visible-light induced photocatalyses," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 97–109, 2015.
- [81] J. Marquina, C. Power, and J. González, "Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafi to : acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite :," *Rev. Tumbaga*, no. 5, pp. 183–194, 2010.
- [82] Y. N. Singhababu, K. K. Sahu, D. Dadhich, A. K. Pramanick, T. Mishra, and R. K. Sahu, "Capsule-embedded reduced graphene oxide: Synthesis, mechanism and electrical properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 5, pp. 958–966, 2013, doi: 10.1039/c2tc00304j.
- [83] I. Molaei, P. (Department of Physics, Islamic Azad University (I.A.U), Masjed-Soleiman Branch, Masjed soleiman and I. Cheraghizade, M. (Young Researchers and Elite Club, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, "Impact of rGO on photocatalytic performance of Cd-doped ZnO nanostructures synthesized via a simple aqueous co-precipitation route," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 27, 2018.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Osniel de Jesús Hernández Lartiga

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Tesis

**“Síntesis y caracterización de nanopartículas núcleo/coraza de
 $\text{BiFeO}_3 @ \text{ZnO}$ injertadas en óxido de grafeno reducido con
potencial aplicación en fotocátalisis”**

Nacido el 29 de agosto de 1985 en La Habana, Cuba. Hijo de Ramiro Israel Hernández Rodríguez y Ester Mercedes Lartiga Moreno. Me gradué de Ing. Químico en 2009 en la Universidad Tecnológica de La Habana (CUJAE) y posteriormente pasé a la industria a desempeñar distintas funciones donde permanecí por 10 años. Actualmente soy alumno inscrito en la Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y participo en el grupo de investigación del Dr. Tomás C. Hernández García donde desarrollé el presente Proyecto en el periodo comprendido entre agosto de 2019 y julio de 2021, tiempo en el cual conté con una beca de tiempo completo que me otorgó CONACYT.